JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.

HUNDERT UND VIERUNDFÜNFZIGSTER BAND.

LEIPZIG, 1892.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.

HUNDERT UND VIERUNDFÜNFZIGSTER BAND.

LEIPZIG, 1892.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

BAND 46.

LEIPZIG, 1892.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

INHALT

des sechsundvierzigsten Bandes.

(Neue Folge.)

Erstes Heft.

(25. Juni 1892.)

Seite

L. Hartung: Zur Kenntniss des Hexamethylenamins (Mittheilung aus dem Laboratorium von E. v. Meyer) . . . 1

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.

CVIII. Ad. Claus: Ueber Oxime fettaromatischer Ketone, welche im aromatischen Rest orthoständig zur Ketonbindung Halogen enthalten 20

W. Vaubel: Zur Frage nach der Entstehung des Phenylenoxyds 51

F. Kehrmann: Herrn C. Willgerodt zur Antwort . . . 53

Zweites und drittes Heft.

(26. Juli 1892.)

Untersuchungen aus dem Laboratorium von Prof. F. Flawitzky in Kasan.

3. F. Flawitzky: Ueber den Zusammenhang zwischen den Formen der Sauerstoff- und Wasserstoffverbindungen der Elemente 57

W. Markownikoff: Die Naphtene und deren Derivate in dem allgemeinen System der organischen Verbindungen (II. Theil) 86

Seite

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CIX. Ad. Claus: Ueber die quaternären Ammoniumbasen der Chinolinreihe 106

CX. C. Willgerodt: Ueber die Constitution der Nitrosoazokörper 128

Untersuchungen aus dem Laboratorium von A. Weddige.

VI. M. Tscherven-Iwanoff: Beiträge zur Darstellung und Kenntniss des polymeren Di- und Trichloracetonitrils 142

E. Pfannenstill: Ueber einige Xyloldisulfonsäuren . . . 152

G. Gustavson: Ueber die Einwirkung von Zinkstaub und Alkohol auf Chlor-α-Dibromhydrin, $CH_2Br.CHCl.CH_2Br$ 157

F. Gaess: Berichtigung zur Abhandlung „Ueber Nitro-β-naphtole“ 160

Viertes Heft.

(9. August 1892.)

Victor Meyer u. Fr. Müller: Untersuchungen über Substitution in der aliphatischen Reihe 161

A. Michael: Zur Constitution des Natriumacetessigäthers (3. Mittheilung) 189

Fünftes, sechstes und siebentes Heft.

(7. October 1892.)

A. Michael: **Untersuchungen über Alloisomerie.** II. . . . 209

1. A. Michael: Addition von Brom zu Acetylendicarbonsäure und deren Aethyläther 210
2. A. Michael u. C. C. Maisch: Einwirkung von Natriumäthylat auf Dibrombernsteinsäureäther 233
3. A. Michael u. O. Schulthess: Ueber die Crotonsäuren und Derivate derselben 236
4. A. Michael: Bildung von fester Crotonsäure bei der Reduction von allo-α-Brom- und -Chlorcrotonsäure . 266
5. H. Abbott Michael: Zur Kenntniss der Addition von Brom und Chlor zu fester Crotonsäure . . . 272
6. A. Michael u. G. Tissot: Beiträge zur Kenntniss einiger Homologen der Aepfelsäure 285

Seite
W. Rudnew: Ueber einige Molekularverbindungen der Amine 305
G. Wendt: Ueber die Methylnaphtaline 317
E. Petersen: Ueber Doppelhalogenverbindungen des Goldes 328
Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.
CXI. Ad. Claus: Zur Kenntniss der Chinaalkaloïde, speciell des Chinins 336
P. Evans: Condensation von β-Diketonen mit Harnstoff und Thioharnstoff 352

Achtes, neuntes und zehntes Heft.

(17. November 1892.)

J. Troeger: Einwirkung von Salzsäure sowie Bromwasserstoffgas auf flüssiges α-Dichlorcyanäthyl 353
A. Michael: **Untersuchungen über Alloisomerie. II**
7. A. Michael u. G. Tissot: Ueber die Addition von Chlor zu mehrbasischen ungesättigten Fettsäuren . 381
8. A. Michael: Vergleich der Versuchsergebnisse mit den theoretischen Folgerungen aus den Hypothesen von Le Bel-van't Hoff und Wislicenus . . . 400
9. A. Michael: Die van't Hoff'sche Hypothese in ihrer Anwendung auf die gegenseitigen Beziehungen gesättigter und ungesättigter Fettsäuren 424
M. Ripper: Die schweflige Säure im Weine und deren Bestimmung (Mittheilungen aus Schmitt's Laboratorium zu Wiesbaden) 428
Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.
CXII. Ad. Claus: Zur Kenntniss der gemischten fett-aromatischen Ketone 474

Elftes und zwölftes Heft.

(10. December 1892.)

J. M. van Bemmelen u. E. A. Klobbie: Ueber das amorphe, wasserhaltige Eisenoxyd, das krystallinische Eisenoxydhydrat, das Kaliumferrit und das Natriumferrit . . . 497

Seite

Calorimetrische Untersuchungen von F. Stohmann.

28. Abhandlung. F. Stohmann u. H. Langbein: Isomere Allyl- und Propenylverbindungen 528

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CXIII. Ad. Claus: Zur Charakteristik der sogenannten Stereochemie des Stickstoffs 544

M. Fileti: Ueber die stereoisomeren Isopropylphenylglycolsäuren 558

M. Fileti u. E. Cairola: Derivate der Homoterephtalsäure 563

F. Kehrmann u. J. Messinger: Darstellung und Eigenschaften einiger alkylirter Orthodiamine (Aus dem anorganischen Laboratorium der königl. technischen Hochschule zu Aachen) 565

Dieselben: Zur Beurtheilung der Abhandlung von Hrn. C. Willgerodt „Ueber die Constitution der Nitrosoazokörper“ 574

P. Heermann: Zur Abhandlung Rob. Henriques': „Ueber einige Derivate des p-Amidonaphtoläthers“ 577

F. Krückeberg: Ueber „Benzolazocyanessigäther“ (Vorläufige Mittheilung) 579

C. Neubert: Ueber Azo- und Hydrazobenzylalkohole (Vorläufige Mittheilung) 580

E. v. Meyer: Zur Erinnerung an Carl Wilhelm Scheele 581

Berichtigungen 584

Register 585

Zur Kenntniss des Hexamethylenamins;

von

L. Hartung.

(Mittheilung aus dem Laboratorium von E. von Meyer.)

Trotz zahlreicher Untersuchungen über das von Butlerow[1]) entdeckte Hexamethylenamin ist es noch nicht gelungen, Einblick in die Constitution dieses merkwürdigen Körpers zu gewinnen.

In der Hoffnung, durch das Studium der Einwirkung von Säurechloriden, resp. halogenisirten Säuren, sowie wasserfreien Säuren und von Basen auf das Hexamethylenamin zur Lösung der Frage nach der Constitution desselben einen Beitrag liefern zu können, wurden auf Veranlassung des Hrn. Prof. E. von Meyer nachfolgende Versuche angestellt.

Einwirkung von Benzoylchlorid und Acetylchlorid auf Hexamethylenamin.

Da zu erwarten war, dass das Hexamethylenamin, wenn es sich wie eine tertiäre Base verhielte, mit Säurechloriden additionelle Verbindungen liefern würde, so wurde versucht, derartige Verbindungen darzustellen.

Durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol gereinigtes, trocknes Hexamethylenamin wurde in siedendem Benzol gelöst, und zu der heissen Lösung ein Ueberschuss von Benzoylchlorid gesetzt. Sofort schied sich hierbei ein weisser, amorpher Körper aus. Derselbe wurde, nachdem noch kurze Zeit

[1]) Ann. Chem. 115, 322.

auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt worden war, abfiltrirt, mit heissem Benzol gewaschen und für mehrere Tage zum Trocknen über Schwefelsäure in den Exsiccator gestellt. Eine Stickstoff- und eine Chlorbestimmung der exsiccatortrocknen Substanz liessen dieselbe als ein Additionsprodukt von 1 Mol. Hexamethylenamin und 1 Mol. Benzoylchlorid erkennen.

0,1807 Grm. Substanz gaben bei 756 Mm. Druck und 17° 32 Ccm. N = 20,44 %.

0,1273 Grm. Substanz gaben 0,118 Grm. AgCl = 12,72 % Cl.

Berechnet für $C_6H_{12}N_4 \begin{matrix} Cl \\ CO-C_6H_5 \end{matrix}$:		Gefunden:
N	19,97	20,44 %
Cl	12,65	12,72 „.

Die Verbindung ist in heissem Alkohol etwas löslich, in Aether und Benzol unlöslich. In Wasser löst sie sich nur theilweise; es bleibt dabei immer ein flockiger Rückstand. Diese Erscheinung findet ihre Erklärung in der leichten Zersetzlichkeit der Verbindung, welche bei Gegenwart von Wasser unter Abscheidung von Benzoësäure zerfällt. Diese Eigenschaft der Verbindung machte es auch unmöglich, eine einheitliche Platinchloriddoppelverbindung derselben darzustellen. Beim Erwärmen des Hexamethylenaminchlorbenzoyls im Luftbad auf 60° trat ebenfalls Zersetzung ein, die sich durch stechenden Geruch bemerklich machte. Auf Zusatz von Silberoxyd zeigte die wässrige Lösung sogleich stark alkalische Reaction. Das sich dabei ausscheidende Chlorsilber wurde sofort von zugleich reducirtem Silber eingehüllt. Als auf dem Wasserbade schwach erwärmt wurde, trat Geruch nach Formaldehyd und Ammoniak auf, als Zeichen des vollständigen Zerfalls des Hexamethylenamins.

Um auch ein Hexamethylenaminchloracetyl darzustellen, wurde Hexamethylenamin mit viel Acetylchlorid eine Zeit lang auf dem Wasserbade erwärmt. Es entstand eine klare Lösung, und nach dem Verdunsten des überschüssigen Acetylchlorids hinterblieb ein stechend riechendes, in Aether lösliches Oel, aus dem jedoch in keiner Weise ein handliches Produkt erhalten werden konnte. Beim Eingiessen von Acetylchlorid in eine heisse Lösung von Hexamethylenamin in Benzol ent-

stand ein voluminöser Niederschlag. Vermuthlich war derselbe das gewünschte Hexamethylenaminchloracetyl. Es war aber nicht möglich, dies durch eine Analyse zu bestätigen, wegen der grossen Unbeständigkeit des Körpers. Im Exsiccator veränderte er sich anscheinend nicht; sobald er jedoch an die Luft gebracht wurde, erlitt er in wenigen Augenblicken einen ganz bedeutenden Gewichtsverlust, und es blieb nur eine gelbe, klebrige Masse übrig.

Einwirkung von Monochloressigsäureäthylester.

Nachdem es gelungen war, eine additionelle Verbindung von Hexamethylenamin und Benzoylchlorid darzustellen, war es wahrscheinlich, dass auch andere, Chlor enthaltende organische Körper sich in ähnlicher Weise mit Hexamethylenamin verbinden könnten. Versuche mit Monochloressigsäure hatten nicht den erwarteten Erfolg. Beim Erwärmen eines Gemisches von Hexamethylenamin und Monochloressigsäure trat eine so lebhafte Reaction ein, dass die ganze Masse verkohlte unter Verbreitung eines leimartigen Geruches. Auch beim Erwärmen mit Monochloressigsäure in wässriger Lösung wurde das Hexamethylenamin zersetzt.

Der Aethylester der Monochloressigsäure hingegen liefert bei etwa 110° mit der Base direct eine Verbindung unter gleichzeitigem Austritt von Alkohol.

Einige Gramm gereinigtes, vollkommen trocknes Hexamethylenamin wurden mit viel Monochloressigäther im Oelbad unter beständigem Umrühren erhitzt. Als die Temperatur auf 110° gestiegen war, trat eine lebhafte Reaction ein, wodurch die Hitze schnell auf 140° gesteigert wurde. Das Gemisch erstarrte dabei zu einer fast farblosen, festen Masse. Diese wurde mit Benzol gewaschen und nach mehrtägigem Stehen im Exsiccator analysirt.

0,251 Grm. Substanz gaben 0,173 Grm. H_2O und 0,4295 Grm. CO_2 = 7,65 % H und 46,72 % C.

0,1378 Grm. Substanz gaben bei 758 Mm. Druck und 12° 37 Ccm. N = 31,79 %.

0,2557 Grm. gaben 0,1 Grm. AgCl = 9,66 % Cl.

0,4455 Grm. Substanz gaben 0,182 Grm. AgCl = 10,02 % Cl.

0,159 Grm. Substanz gaben 0,064 Grm. AgCl = 9,94 % Cl.

	Berechnet für $C_{14}H_{25}ClN_8O$:	Gefunden: 1.	2.	3.
C	47,13	46,72 %	—	—
H	7,01	7,65 „	—	—
N	31,42	31,79 „	—	—
Cl	9,96	9,66 „	10,02	9,94 %.
O	4,48	—	—	—
	100,00			

Die Verbindung löste sich leicht in Wasser und Alkohol, nicht aber in Aether und Benzol. Als sie im Luftbad auf 50° erwärmt wurde, trat ein eigenthümlicher Geruch auf, der auf eine beginnende Zersetzung schliessen liess.

Der Versuch, das Chloratom durch die Hydroxylgruppe zu ersetzen, misslang infolge der leichten Zersetzlichkeit der Verbindung. Auf Zusatz von Silberoxyd wird die wässrige Lösung sofort stark alkalisch. Es scheidet sich Chlorsilber aus, zugleich wird ein grosser Theil des Silberoxyds reducirt, und Formaldehyd gebildet. Schwaches Erwärmen bringt deutlich ammoniakalischen und Formaldehyd-Geruch hervor. Der durch Behandeln mit Silberoxyd erhaltene Niederschlag wurde mit Ammoniak digerirt. Die ammoniakalische Lösung gab beim Ansäuern mit Salpetersäure einen weissen Niederschlag (von Chlorsilber), der durch Ammoniak wieder gelöst wurde. Aus dieser Lösung krystallisirten nach einigem Stehen feine, weisse Nadeln aus. Von einer Untersuchung derselben musste jedoch abgesehen werden, weil sie sich stets nur in äusserst geringer Menge bildeten. Da bei ihrer Zersetzung, welche schon bei gelindem Erwärmen eintritt, Geruch nach Formaldehyd zu bemerken ist, so bestehen sie anscheinend aus einer Verbindung, in der Hexamethylenamin enthalten ist.

In wässriger Lösung zersetzt sich die Verbindung

$$C_{14}H_{25}ClN_8O$$

schon in der Kälte allmählich, sehr schnell aber bei schwachem Erwärmen, wobei Ammoniak und Formaldehyd, Zersetzungsprodukte des Hexamethylenamins, auftreten.

Platinchlorid fällt aus der wässrigen Lösung der Verbindung $C_{14}H_{25}ClN_8O$ das Platindoppelsalz

$$C_{14}H_{25}ClN_8O \,.\, HCl \,.\, PtCl_4$$

als amorphen, rothen Niederschlag. Dieses Platindoppelsalz wurde exsiccatortrocken vollständig analysirt.

0,1438 Grm. Substanz gaben 0,056 Grm. H_2O und 0,1218 Grm. CO_2 = 4,3 % H und 23,1 % C.

0,1865 Grm. Substanz gaben bei 769 Mm. Druck und 12° 22,8 Ccm. N = 14,69 %.

0,126 Grm. Substanz hinterliessen beim Glühen 0,0325 Grm. Rückstand = 25,72 % Pt.

0,133 Grm. Substanz gaben 0,154 Grm. AgCl = 28,6 % Cl.

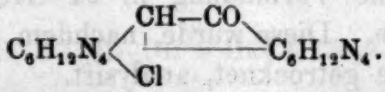
	Berechnet für $C_{14}H_{25}ClN_8O.HCl.PtCl_4+H_2O$:	Gefunden:
C	22,48	23,1 %
H	3,75	4,3 „
N	14,98	14,69 „
Cl	28,49	28,6 „
Pt	26,02	25,72 „
O	4,28	—
	100,00	

Dass dieses Platindoppelsalz in exsiccatortrocknem Zustande thatsächlich 1 Mol. Krystallwasser enthält, wird dadurch bestätigt, dass dasselbe beim Erwärmen im Luftbad auf 95° einen entsprechenden Gewichtsverlust erleidet.

0,126 Grm. Substanz verloren an Gewicht 0,003 Grm. = 2,38 % H_2O.

	Berechnet für $C_{14}H_{25}ClN_8O.HCl.PtCl_4+H_2O$:	Gefunden:
H_2O	2,41	2,38 %.

Die Constitution der Verbindung $C_{14}H_{25}ClN_8O$ lässt sich durch folgende Formel veranschaulichen:



Das Hexamethylenamin wirkt auch hier als tertiäre Base; 2 Mol. der Base vereinigen sich mit 1 Mol. Monochloressigsäureäther unter Abspaltung von Alkohol in der Weise, dass je ein bis dahin dreiwerthiges Stickstoffatom der beiden ersteren fünfwerthig wird.

Die Reaction verläuft vielleicht so, dass zunächst eine Verbindung von 1 Mol. Hexamethylenamin und 1 Mol. Monochloressigsäureäther entsteht, und dass diese sich dann unter Abspaltung von Alkohol mit einem zweiten Molekül Hexamethylenamin verbindet.

$$C_6H_{12}N_4 + CH_2Cl.COO.C_2H_5 = C_6H_{12}N_4\begin{cases}CH_2.COO.C_2H_5\\Cl\end{cases}$$

$$C_6H_{12}N_4\begin{cases}CH_2.COO.C_2H_5\\Cl\end{cases} + C_6H_{12}N_4$$

$$= C_6H_{12}N_4\begin{cases}CH-CO\\|\\Cl\end{cases}C_6H_{12}N_4 + C_2H_5.OH.$$

Einwirkung von Monochloressigsäureäther auf Hexamethylenamin in alkoholischer Lösung.

Eine Lösung von gereinigtem, wasserfreiem Hexamethylenamin in absolutem Alkohol wurde mit überschüssigem Monochloressigäther in einem mit Steigrohr versehenen Kölbchen auf dem Wasserbade gekocht. Nach etwa einstündigem Kochen schieden sich aus der Lösung schön ausgebildete weisse Nadeln ab, welche durch Analyse als das chlorwasserstoffsaure Salz des Hexamethylenamins erkannt wurden.

0,2373 Grm. Substanz gaben 0,1578 Grm. H_2O und 0,3535 Grm. CO_2 = 7,38 % H und 40,67 % C.

0,434 Grm. Substanz gaben 0,3505 Grm. AgCl = 19,95 % Cl.

	Berechnet für $C_6H_{12}N_4.HCl$:	Gefunden:
C	40,79	40,67 %
H	7,37	7,38 „
N	31,73	—
Cl	20,11	19,95 „.

Durch Zusatz von sehr viel Aether zum Filtrate dieses Körpers wurde eine Verbindung in zu Gruppen vereinigten Nädelchen erhalten. Diese wurde, nachdem sie im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet, analysirt.

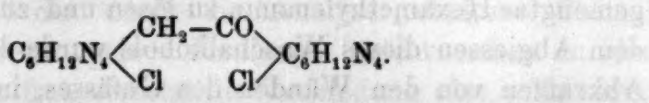
0,1425 Grm. Substanz gaben 0,095 Grm. H_2O und 0,221 Grm. CO_2 = 7,4 % H und 42,34 % C.

0,1113 Grm. Substanz gaben bei 753 Mm. Druck und 14° 27,2 Ccm. N = 28,48 %.

0,1802 Grm. Substanz gaben 0,1284 Grm. AgCl = 17,6 % Cl.

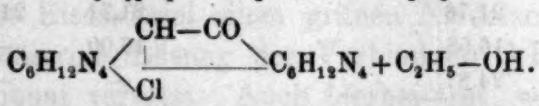
	Berechnet für $C_{14}H_{25}ClN_8O.HCl$:	Gefunden:
C	42,75	42,34 %
H	6,62	7,4 „
N	28,49	28,48 „
Cl	18,08	17,6 „
O	4,06	—
	100,00	

Die Verbindung ist äusserst hygroskopisch und zerfliesst schnell an der Luft. Sie löst sich leicht in Wasser und Alkohol, in Aether und Benzol ist sie unlöslich. Die Ergebnisse der Analyse und die Zusammensetzung des Platindoppelsalzes des Körpers $C_{14}H_{25}ClN_8O$ berechtigen zu der Annahme, dass die zuletzt besprochene Substanz das Chlorhydrat der Verbindung $C_{13}H_{25}ClN_8O$ darstellt. Ihre Constitution kann durch folgende Formel ausgedrückt werden:



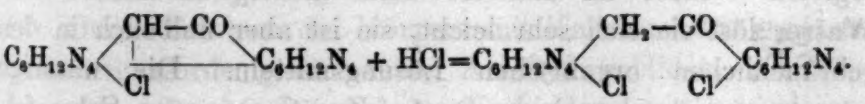
Die Entstehung letzterer Verbindung und des salzsauren Hexamethylenamins bei diesem Versuche lässt sich in folgender Weise erklären. Es kann angenommen werden, dass der Monochloressigsäureäthylester auf zweierlei Art wirkt. Einerseits verbindet er sich mit 2 Mol. Hexamethylenamin unter Alkoholabspaltung zu dem Produkt $C_{14}H_{25}ClN_8O$, andererseits bildet er mit Alkohol Aethylglycolsäureäther, wobei Salzsäure frei wird. Die frei werdende Salzsäure vereinigt sich theilweise mit Hexamethylenamin zu dem chlorwasserstoffsauren Salze dieser Base, theilweise mit der Verbindung $C_{14}H_{25}ClN_8O$ zu dem Körper $C_{14}H_{25}ClN_8O.HCl$. Diesen Reactionen entsprechen nachstehende Gleichungen:

$$2\,C_6H_{12}N_4 + CH_2Cl.COO.C_2H_5 =$$



$$CH_2Cl.COO.C_2H_5 + C_2H{-}OH = HCl + CH_2(OC_2H_5).COO.C_2H_5.$$

$$C_6H_{12}N_4 + HCl = C_6H_{12}N_4.HCl.$$



Einwirkung anorganischer Säuren auf Hexamethylenamin.

Einwirkung von schwefliger Säure. — In eine heisse Lösung von reinem, trocknem Hexamethylenamin in absolutem Alkohol wurde ein Strom von schwefliger Säure geleitet.

Während des Einleitens wurde die Lösung durch Erwärmen im Wasserbade immer nahe am Sieden erhalten, um das Auskrystallisiren unveränderten Hexamethylenamins zu verhindern. Schon nach kurzer Zeit trübte sich die Lösung, und es schied sich eine klebrige, fest an den Wänden des Gefässes und des Gaszuleitungsrohres haftende Masse aus. Diese wurde, nachdem der Alkohol siedend heiss abgegossen, noch einmal mit viel absolutem Alkohol zum Sieden erhitzt, um etwa beigemengtes Hexamethylenamin zu lösen und zu entfernen. Nach dem Abgiessen dieses Waschalkohols wurde das Produkt durch Abkratzen von den Wänden des Gefässes, in dem es entstanden, gelöst und nach mehrtägigem Stehen im Exsiccator analysirt.

0,2144 Grm. Substanz gaben 0,1162 Grm. H_2O und 0,2469 Grm. CO_2 = 6,02 % H und 31,44 % C.

0,11 Grm. Substanz gaben bei 752 Mm. Druck und 10° 20,8 Ccm. N = 21,71 %.

0,321 Grm. Substanz gaben 0,3778 Grm. $BaSO_4$ = 16 % S.

0,1993 Grm. Substanz gaben 0,114 Grm. H_2O und 0,2265 Grm. CO_2 = 6,3 % H und 31,03 % C.

0,1155 Grm. Substanz gaben bei 756 Mm. Druck und 11° 21,2 Ccm. N = 21,77 %.

	Berechnet für $C_5H_{11}N_3SO_3$:	Gefunden: 1.	2.
C	31,09	31,44	31,03 %
H	5,7	6,02	6,3 „
N	21,76	21,71	21,77 „
S	16,58	16,00	— „
O	24,87	—	—
	100,00		

Die Verbindung ist rein weiss. An der Luft zieht sie sogleich Wasser an und ist dann klebrig anzufühlen. In Wasser löst sie sich sehr leicht, sie ist aber unlöslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Die wässrige Lösung reagirt schwach sauer. Auf Zusatz von conc. Schwefelsäure entweicht schweflige Säure. Chlorbaryum bringt in der wässrigen Lösung eine schwache Trübung hervor, welche beim Kochen nicht merklich stärker wird und beim Ansäuern mit Salzsäure verschwindet. Eine von vornherein mit Salzsäure versetzte Lösung giebt mit Chlorbaryum keine Trübung. Schon bei schwachem Erwärmen der Lösung macht sich tief

gehende Zersetzung durch starken Geruch nach Formaldehyd bemerklich. Jodlösung wird, wenn auch langsam, entfärbt. Die Menge der auf Jodlösung einwirkenden schwefligen Säure wurde durch Titration mit Zehntelnormaljodlösung bestimmt; sie entspricht nur der Hälfte des wirklichen Schwefelgehaltes der Verbindung.

0,2194 Grm. Substanz verbrauchten 11,5 Ccm. Zehntelnormaljodlösung, entsprechend 0,0368 Grm. SO_2 = 16,77 % SO_2 = 8,39 % S.

Demnach ist die durch die Analyse erhaltene Formel mindestens zu verdoppeln. Kalilauge macht schon in der Kälte Ammoniak frei, zersetzt die Verbindung also vollständig. Es wurde daher versucht, durch schwächere Basen die in dem vorliegenden Salze enthaltene Base zu isoliren. Die Verbindung wurde in wässrigem kohlensauren Natron gelöst. In der Kälte war keine Zersetzung zu bemerken; aber beim Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbade trat anfänglich Ammoniakgeruch, später auch Geruch nach Formaldehyd auf. Nach dem Verdunsten der Lösung wurde der trockne Rückstand mit siedendem Benzol behandelt. Letzteres hinterliess beim Verdampfen eine geringe Menge eines Körpers, welcher dieselben Eigenschaften zeigte, wie das Hexamethylenamin. Er löste sich in Alkohol und krystallisirte daraus in Rhomboëdern. Bei 100° begann er unter theilweiser Zersetzung zu sublimiren. Mit Quecksilberchlorid gab er einen weissen, mit Eisenvitriol einen grünen Niederschlag. Ferner wurde die wässrige Lösung der Verbindung $C_5H_{11}N_3SO_3$ mit Baryumcarbonat versetzt. Auch hierbei trat, während in der Kälte keine Einwirkung stattzufinden schien, bei schwachem Erwärmen tief gehende Zersetzung ein, die durch den Geruch nach Formaldehyd angezeigt wurde.

Durch Erhitzen des Körpers mit Kaliumpermanganat und Salzsäure wurde gewöhnlicher Aldehyd gebildet. Es wurde nun eine wässrige Lösung der Verbindung mit kohlensaurem Natron destillirt. In der zuerst übergehenden Flüssigkeit brachte Kochen mit Kaliumdichromat und conc. Schwefelsäure unter Grünfärbung schwachen aber deutlichen Aldehydgeruch hervor.

Dieses Auftreten von Aldehyd bei geeigneter Oxydation konnte vermuthen lassen, dass Aethylalkohol bei der Bildung

der Verbindung sich betheiligt habe; andererseits berechtigte der Umstand, dass Aldehyd nur in geringer Menge auftrat, zu der Annahme, dass der Verbindung nur wenig nicht chemisch gebundener Alkohol anhafte, der auf die Analyse keinen wesentlichen Einfluss geübt. Um dies zu entscheiden, wurde die Einwirkung von schwefliger Säure auf Hexamethylenamin in Benzollösung untersucht.

Einwirkung von schwefliger Säure auf Hexamethylenamin in Benzollösung.

Aus absolutem Alkohol umkrystallisirtes, bei 90° getrocknetes Hexamethylenamin wurde in siedendem Benzol gelöst, und in die heisse Lösung Schwefligsäuregas geleitet. Als die Lösung während dieser Operation sich nach und nach abkühlte, schied sich ein farbloser krystallinischer Körper aus. Derselbe wurde sofort abgesaugt, zwischen Filtrirpapier abgepresst und im Exsiccator getrocknet.

0,1385 Grm. Substanz gaben bei 757 Mm. Druck und 12° 31,8 Ccm, N = 27,15 %.

0,232 Grm. Substanz gaben 0,2495 Grm. $BaSO_4$ = 14,63 % S.

	Berechnet für $C_6H_{12}N_4 . SO_2$:	Gefunden:
N	27,45	27,15 %.
S	15,68	14,63 „

Diese Zahlen bestätigen, dass sich Hexamethylenamin in einem hinreichend inactiven Lösungsmittel mit schwefliger Säure in dem Verhältniss von 1 Mol. zu 1 Mol. verbindet, und dass diese Verbindung hier annähernd rein vorliegt. Die Verbindung ganz rein zu erhalten, war deshalb nicht möglich, weil die schweflige Säure in der Wärme eingeleitet werden musste, um zu verhüten, dass Hexamethylenamin, welches in Benzol sehr schwer löslich ist, unverändert auskrystallisire, die Verbindung $C_6H_{12}N_4 . SO_2$ aber beim Erwärmen mit Benzol schweflige Säure in beträchtlicher Menge abgiebt. Der Körper $C_6H_{12}N_4 . SO_2$ ist leicht löslich in Wasser, etwas löslich in Alkohol. Zum Unterschiede von dem durch Einwirkung von schwefliger Säure auf eine alkoholische Lösung von Hexamethylenamin erhaltenen Produkte giebt derselbe beim Erwärmen mit kohlensaurem Natron in wässriger Lösung kein Ammoniak ab, wohl aber beim Kochen mit Kalilauge. Beim

Erwärmen im Luftbade auf 60° entweicht schweflige Säure in beträchtlicher Menge. Die Verbindung löst sich in heissem Benzol und krystallisirt beim Erkalten wieder aus. Sie verliert jedoch hierbei sehr viel schweflige Säure. Nach mehrfachem Umkrystallisiren hinterblieb ein Produkt, welches nach der Analyse enthielt: C 46,62%; H 8,23%; N 34,89%; S 4%. Dasselbe enthält demnach auf 4 Mol. Hexamethylenamin nur noch etwa 1 Mol. schweflige Säure.

Aus dem Verhalten der schwefligen Säure zu Hexamethylenamin in Benzollösung war zu schliessen, dass sich bei der Bildung der Verbindung von der obigen Formel $C_5H_{11}N_3SO_3$ ausser Hexamethylenamin und schwefliger Säure auch der Aethylalkohol betheiligt haben müsse. Um Aufschluss über den Charakter und die Constitution letzterer Verbindung zu erhalten, wurde versucht, durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine heisse Lösung von Hexamethylenamin in absolutem Alkohol eine analoge Verbindung darzustellen. Es schied sich hierbei auch ein krystallinischer Körper in reichlicher Menge aus. Derselbe wurde jedoch durch eine Chlorbestimmung als salzsaures Hexamethylenamin erkannt.

0,27 Grm. Substanz gaben 0,2177 Grm. AgCl = 19,75% Cl.

	Berechnet für $C_6H_{12}N_4 . HCl$:	Gefunden:
Cl	20,11	19,75%.

Hiernach schien es eine specifische Eigenschaft der schwefligen Säure zu sein, zugleich mit Alkohol auf Hexamethylenamin einwirken zu können. Es fragte sich nun, ob eine derartige Reaction auch einträte, wenn der Aethylalkohol durch andere Alkohole ersetzt würde. In diesem Falle konnte es gelingen, durch Vergleich der mit den einzelnen Alkoholen erhaltenen Verbindungen die Entstehungsweise und Constitution derselben aufzuklären.

Merkwürdiger Weise entstanden bei Anwendung von Isopropyl-, resp. Isobutylalkohol Verbindungen von derselben Zusammensetzung und fast denselben Eigenschaften, bei Anwendung von Methylalkohol dagegen ein Körper von anderer Zusammensetzung ($C_6H_{22}N_4S_2O_{10}$), aber wesentlich gleichem Verhalten. Die Molekulargewichte dieser Verbindungen nach einer der üblichen Methoden zu bestimmen, war nicht möglich, einerseits wegen ihrer Zersetzbarkeit (mit

Wasser etc.), andererseits wegen der Unlöslichkeit in allen brauchbaren Lösungsmitteln.

Auf Grund des bisher über diese Körper Bekannten lässt sich keine einigermassen wahrscheinliche Erklärung ihrer Constitution und ihres Zustandekommens geben. Ich enthalte mich daher aller Speculationen hierüber und beschränke mich darauf, beobachtete Thatsachen zu berichten.

Einwirkung von schwefliger Säure auf Hexamethylenamin in einer Lösung von Isobutylalkohol.

Beim Einleiten schwefliger Säure in eine heisse Lösung von reinem Hexamethylenamin in Isobutylalkohol schied sich sehr bald ein rein weisses, voluminöses Produkt aus, welches zum Unterschiede von dem aus Aethylalkohol erhaltenen nicht an den Gefässwänden haftete. Es wurde von der heissen Lösung rasch abfiltrirt, nochmals mit heissem Isobutylalkohol digerirt und schliesslich mit Aether gewaschen. Zur Analyse wurde exsiccatortrocknes Material verwandt.

0,2093 Grm. Substanz gaben 0,12 Grm. H_2O und 0,2355 Grm. CO_2 = 6,3 % H und 30,72 % C.

0,161 Grm. Substanz gaben bei 753 Mm. Druck und 23° 30,4 Ccm. N = 21,49 %.

0,217 Grm. Substanz gaben 0,2632 Grm. $BaSO_4$ = 16,49 % S.

	Berechnet für $C_5H_{11}N_3SO_3$:	Gefunden:
C	31,09	30,72 %
H	5,7	6,3 „
N	21,76	21,49 „
S	16,58	16,49 „
O	24,87	—
	100,00	

Durch Titriren mit Jodlösung konnte nur die Hälfte des wahren Schwefelgehaltes bestimmt werden.

0,2145 Grm. Substanz entfärbten 11 Ccm. Zehntelnormaljodlösung, entsprechend einem Gehalte von 16,41 % SO_2 oder 8,2 % S.

Die Verbindung zieht an der Luft schnell Wasser an. Beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure entweicht schweflige Säure. Chlorbaryum trübt die wässrige Lösung schwach. Die Trübung wird beim Kochen nicht stärker und verschwindet auf Zusatz von Salzsäure. Eine salzsaure Lösung des Körpers

wird durch Chlorbaryum nicht getrübt. Kalilauge bringt schon in der Kälte ammoniakalischen Geruch hervor. Beim Erhitzen der wässrigen Lösung für sich tritt durch Formaldehydgeruch angezeigte Zersetzung ein.

Einwirkung von schwefliger Säure auf Hexamethylenamin in Isopropylalkohollösung.

Aus einer heissen Lösung von Hexamethylenamin in Isopropylalkohol wurde durch schweflige Säure eine farblose, fest an den Gefässwänden haftende Masse gefällt. Diese wurde nach dem Abgiessen der Lösung zur Reinigung mit Isopropylalkohol aufgekocht und dann mit Aether gewaschen. Getrocknet wurde sie im Exsiccator über Schwefelsäure.

0,1408 Grm. Substanz gaben 0,0792 Grm. H_2O und 0,1584 Grm. CO_2 = 6,2 % H und 30,71 % C.

0,1186 Grm. Substanz gaben bei 753 Mm. Druck und 21° 23 Ccm. N = 21,87 %.

0,2282 Grm. Substanz gaben 0,28 Grm. $BaSO_4$ = 16,66 % S.

	Berechnet für $C_5H_{11}N_3SO_3$:	Gefunden:
C	31,09	30,71 %
H	5,7	6,2 „
N	21,76	21,87 „
S	16,58	16,66 „
O	24,87	—
	100,00	

Durch Titration mit Zehntelnormaljodlösung wurde die Hälfte des nach Analyse in der Verbindung enthaltenen Schwefels angezeigt.

0,1318 Grm. Substanz entfärbten 6,8 Ccm. Zehntelnormaljodlösung, entsprechend einem Gehalte von 16,51 % SO_2 oder 8,26 % S.

Gegen Schwefelsäure, Chlorbaryum und beim Erwärmen in wässriger Lösung verhält sich diese Verbindung genau, wie die bei Anwendung von Aethyl- und Isobutylalkohol gebildeten. Sie ist auch ebenso hygroskopisch. Mit Kalilauge entwickelt sie Ammoniak.

Einwirkung von schwefliger Säure auf die Lösung des Hexamethylenamins in Methylalkohol.

Während schweflige Säure aus Lösungen von Hexamethylenamin in Aethyl-, Isobutyl- und Isopropylalkohol

Produkte von derselben quantitativen Zusammensetzung fällte, bildete diese Säure mit Hexamethylenamin, welches in Methylalkohol gelöst war, eine Verbindung von anderer Zusammensetzung, die aber in vielen ihrer Eigenschaften mit jenen übereinstimmte. Der Körper setzte sich bei seiner Ausscheidung fest an die Wände des Kölbchens, in dem er dargestellt wurde, an und wurde roth gefärbt. Beim Kochen mit Methylalkohol behufs der Reinigung wurde er weich und zähe, beim Erkalten wieder fest. Nach längerem Stehen im Exsiccator und feinem Zerreiben hatte er etwas von seiner rothen Farbe verloren.

0,2526 Grm. Substanz gaben 0,1275 Grm. H_2O und 0,1786 Grm. CO_2 = 5,65 % H und 19,3 % C.

0,4255 Grm. Substanz gaben 0,2218 Grm. H_2O und 0,2908 Grm. CO_2 = 5,8 % H und 18,7 % C.

0,3018 Grm. Substanz gaben bei 753 Mm. Druck und 24° 39,2 Ccm. N = 14,42 %.

0,1614 Grm. Substanz gaben bei 749 Mm. Druck und 19° 21 Ccm. N = 14,73 %.

0,4105 Grm. Substanz gaben 0,4978 Grm. $BaSO_4$ = 16,5 % S.

	Berechnet für $C_6H_{22}N_4S_2O_{10}$:	Gefunden: 1.	2.
C	19,25	19,3	18,7 %
H	5,88	5,65	5,8 „
N	14,98	14,42	14,73 „
S	17,11	16,5 %	—
O	42,78	—	—
	100,00		

Durch Titration mit Zehntelnormaljodlösung war die Hälfte des Schwefelgehaltes der Verbindung nachweisbar.

0,2195 Grm. Substanz entfärbten 11,5 Ccm. Zehntelnormaljodlösung, entsprechend 16,76 % SO_2 oder 8,38 % S.

Die Verbindung ist ebenso hygroskopisch und zeigt dieselben Löslichkeitsverhältnisse, wie die Körper mit der Analysenformel $C_5H_{11}N_3SO_3$. Auch ihr Verhalten gegen Chlorbaryum und conc. Schwefelsäure ist ein gleiches. Beim Erwärmen in wässriger Lösung erleidet sie gleichfalls Zersetzung. Erwärmen mit kohlensaurem Baryum und Wasser bringt Ammoniakgeruch hervor.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Hexamethylenamin in Eisessiglösung.

In eine Lösung von etwa 1 Thl. Hexamethylenamin in 2 Thln. Eisessig wurde unter Kühlen mit Wasser ein mässig starker Strom von salpetriger Säure geleitet. Es trat hierbei lebhafte Gasentwicklung ein, und die Lösung zeigte die Neigung, sich stark zu erwärmen. Die entweichenden Gase bestanden hauptsächlich aus Stickstoff, Stickoxyd und Kohlensäure. Nach ungefähr zweistündigem Einleiten schied sich aus der Lösung ein amorphes festes Produkt aus, welches, nachdem es von allem Eisessig befreit, stark nach Formaldehyd roch. Auf Zusatz von Kalilauge trat ein eigenthümlicher Geruch auf, der nicht von Ammoniak und Formaldehyd allein herrühren konnte, obgleich bisher nur diese beiden Verbindungen als Zersetzungsprodukte des Hexamethylenamins bekannt waren. Durch eine Untersuchung der durch Kalilauge ausgetriebenen Gase wurde festgestellt, dass darin neben Ammoniak auch Methylamin enthalten ist.

Das durch Einwirkung von salpetriger Säure entstandene Produkt wurde mit Kalilauge erhitzt, und das hierbei entweichende Gemenge der Basen in Salzsäure geleitet. Aus dem beim Verdampfen der salzsauren Lösung bleibenden trockenen Rückstande von Chlorammonium und salzsaurem Methylamin wurde letzteres durch Behandeln mit absolutem Alkohol ausgezogen. Die alkoholische Lösung wurde zur Trockne verdampft, das salzsaure Methylamin in wenig Wasser aufgenommen, und durch Platinchlorid das Platindoppelsalz des Methylamins gefällt. Durch Glühen des bei 95° getrockneten Doppelsalzes bis zur Gewichtsconstanz wurde der Platingehalt desselben bestimmt.

0,1355 Grm. Substanz gaben beim Glühen 0,056 Grm. Rückstand = 41,32 % Pt.

	Berechnet für $[NH_3(CH_3)]_2.PtCl_6$:	Gefunden:
Pt	41,25	41,32 %.

Zu einem zweiten Nachweise des Methylamins wurde das aus der Eisessiglösung ausgefallene Produkt direct in Salzsäure gelöst, die Lösung eingedunstet, und aus dem trocknen Rückstande das salzsaure Methylamin durch Ausziehen mit

absolutem Alkohol isolirt. Im Uebrigen wurde verfahren, wie oben geschildert.

0,356 Grm. Substanz gaben 0,1466 Grm. Glührückstand = 41,08 % Pt.

	Berechnet für $[NH_2(CH_3)]_2.PtCl_6$:	Gefunden:
Pt	41,25	41,08.

Durch Erhitzen mit conc. Schwefelsäure wurde aus der durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Hexamethylenamin gebildeten festen Masse Salpetersäure in Freiheit gesetzt. Eine Verbrennung derselben ergab 9,34 % H und 46,48 % C. Sie scheint demnach das salpetersaure Salz eines Spaltungsproduktes des Hexamethylenamins zu sein, welches schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft weiteren Kohlenstoff und Wasserstoff als Formaldehyd abgiebt.

Bei der Zersetzung des von Griess und Harrow[1]) dargestellten und beschriebenen Dinitrosopentamethylentetramins, welches durch Einwirkung von salpetriger Säure auf in Wasser gelöstes Hexamethylenamin entsteht, durch Eisessig bildete sich kein festes Produkt. Die Verbindung wurde unter stürmischer Gasentwicklung zersetzt, und es hinterblieb eine milchige Flüssigkeit, welche beim Uebersättigen mit Kalilauge kein Methylamin abgab.

Tritt beim Einleiten von Salpetrigsäuregas in die Eisessiglösung des Hexamethylenamins starke Erwärmung ein, so wird keine feste Masse ausgeschieden, und in dem entweichenden Gasgemenge ist Kohlensäure in grosser Menge enthalten. Wohl aber findet sich in der Lösung Methylamin.

Das Auftreten des Methylamins bei diesem Versuche liess vermuthen, dass sich dasselbe auch sonst bei Zersetzungen des Hexamethylenamins bilde, so z. B. beim Kochen dieser Verbindung mit wässrigen Mineralsäuren, während bisher angenommen wurde, dass sie hierbei unter Wasseraufnahme glatt in Formaldehyd und Ammoniak zersetzt würde nach der Gleichung:

$$C_6H_{12}N_4 + 6H_2O = 6CH_2O + 4NH_3.$$

Zersetzung des Hexamethylenamins durch Kochen mit wässriger Salzsäure.

Es wurde daher eine kleine Menge Hexamethylenamin mit verdünnter Salzsäure gekocht, wobei bald starker Form-

[1]) Ber. 21, 2737.

aldehydgeruch auftrat. Nach dem Verdampfen der Lösung wurde der trockne Rückstand mit absolutem Alkohol digerirt, um etwa gebildetes Methylaminsalz von Paraformaldehyd und Chlorammonium zu trennen. Thatsächlich hinterliess der hierzu verwandte Alkohol beim Verdunsten einen merklichen Rückstand, welcher in wässriger Lösung mit Platinchlorid einen krystallinischen gelben Niederschlag gab. Das Doppelsalz wurde bei 95° getrocknet und dann zur Bestimmung des Platingehaltes bis zu constantem Gewicht geglüht.

0,0454 Grm. Substanz gaben 0,0188 Grm. Glührückstand = 41,4 % Pt.
0,0848 Grm. Substanz gaben 0,0347 Grm. Glührückstand = 40,92 % Pt.

	Berechnet für $[NH_3(CH_3)]_2 . PtCl_6$:	Gefunden: 1.	2.
Pt	41,25	41,4	40,92 %.

Eine andere Menge Hexamethylenamin wurde zunächst durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt und dann ebenso behandelt, wie oben beschrieben. Auch hierbei wurde das Platindoppelsalz des salzsauren Methylamins erhalten.

0,096 Grm. Substanz gaben 0,0392 Grm. Glührückstand = 40,83 % Pt.

	Berechnet für $[NH_3(CH_3)]_2 . PtCl_6$:	Gefunden:
Pt	41,25	40,83 %.

Zersetzung des Hexamethylenamins durch Salpetersäure.

Auf Zusatz von starker Salpetersäure zu einer concent. Lösung von Hexamethylenamin in Eisessig trat sofort Gasentwicklung ein, die beim schwachen Erwärmen der Lösung sehr lebhaft wurde. Das im Gasometer aufgefangene Gasgemenge enthielt 72 % CO_2; 6,4 % O. Der Rest, 21,6 %, war wahrscheinlich grösstentheils Stickstoffoxydul. Nach Beendigung der Gasentwicklung enthielt auch in diesem Falle die Lösung neben Ammoniak Methylamin.

Da das Hexamethylenamin in wässriger Lösung durch starke Säuren vollständig zersetzt wird, unter Bildung von Formaldehyd, Ammoniak und Methylamin, während Kochen mit Kalilauge es nicht verändert, so konnte es möglich scheinen, durch Einwirkung von schwachen Säuren oder durch Oxydation in alkalischer Lösung complicirtere Spaltungsprodukte des Hexamethylenamins zu gewinnen, welche geeignet wären,

über die Constitution dieser Verbindung Aufschluss zu geben. Dies ist jedoch durch die zu diesem Zwecke angestellten Versuche nicht gelungen.

Eine Lösung von Hexamethylenamin und Salicylsäure in Wasser roch schon nach kurzem Stehen in der Kälte schwach nach Formaldehyd, und dieser Geruch wurde ziemlich stark bei schwachem Erwärmen auf dem Wasserbade.

Kaliumpermanganat wirkte auf die alkalische wässrige Lösung des Hexamethylenamins bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein. Als aber im Wasserbade erwärmt wurde, entfärbte sich die Lösung unter Entweichen von Formaldehyd.

Eine verdünnte Lösung des Hexamethylenamins wurde mit wenig kohlensaurem Natron versetzt, und dann nach und nach Bromwasser hinzugefügt. Nach einiger Zeit schied sich eine gelb gefärbte feste Masse aus, jedenfalls das Dibromid des Hexamethylenamins, welche bei weiterem Bromzusatz wieder in Lösung ging. Nachdem mehr als 2 Mol. Brom eingetragen, wurde mit Salzsäure schwach angesäuert und zur Trockne verdampft. Der Rückstand löste sich theilweise in absolutem Alkohol. Aus dem in Alkohol löslichen Theile wurde durch Kalilauge Methylamin frei gemacht. Der in Alkohol unlösliche Theil enthielt in grosser Menge Salmiak.

Hexamethylenamin und Anilin.

Beim Erhitzen von Hexamethylenamin mit Anilin entwich Ammoniak in grosser Menge. Es schien hierbei also ein Austausch von Ammoniakresten des Hexamethylenamins gegen Anilinreste stattzufinden. Deshalb wurde trocknes Hexamethylenamin (1 Mol.) mit Anilin (4 Mol.), entsprechend den 4 Stickstoffatomen des Hexamethylenaminmoleküls, im Oelbade erhitzt. Als die Temperatur des Oelbades auf etwa 150° gestiegen war, begann lebhafte, lange anhaltende Ammoniakentwicklung. Sobald diese nachliess, wurde die Hitze allmählich gesteigert, schliesslich bis auf 190°. Die Operation wurde unterbrochen, als sich bei 190° keine Ammoniakblasen mehr bildeten, und alles Hexamethylenamin in Lösung gegangen war. Nach dem Erkalten wurde aus der syrupförmigen Masse, welche sich in starkem Alkohol, sowie in Aether und in Benzol

leicht löste, durch wässrigen Alkohol ein Körper in farblosen Blättchen gefällt. Nach Stickstoffgehalt, Schmelzpunkt und sonstigen Eigenschaften ist derselbe identisch mit Anhydroformaldehydanilin oder Methylenanilin.

0,1516 Grm. Substanz gaben bei 755 Mm. Druck und 17° 17,6 Ccm. N = 13,39%.

0,1192 Grm. Substanz gaben bei 761 Mm. Druck und 16° 13,8 Ccm. N = 13,52%.

	Berechnet für $C_6H_5N=CH_2$:	Gefunden: 1.	2.
N	13,34	13,39	13,52 %.

Zu 1 wurde aus Alkohol umkrystallisirte Substanz verwandt, das Material für 2 war nur mit viel wässrigem Alkohol gewaschen worden.

Die Verbindung schmolz bei 140° theilweise unter Zersetzung und war bei 195° vollständig geschmolzen.

Die Verbindung zersetzt sich bei Gegenwart von Wasser und beim Erwärmen mit Alkohol. Wird sie in heissem Alkohol gelöst, so krystallisirt beim Erkalten nur ein kleiner Theil in Nadeln oder Blättchen aus. Der Rest wird zersetzt und bleibt beim Verdampfen des Alkohols als amorphe Masse zurück. Nach dem Umkrystallisiren, Abpressen zwischen Filtrirpapier und Trocknen im Exsiccator ist der Körper farblos und seideglänzend. Bei mehrtägigem Stehen im Exsiccator scheint er sich unter Zersetzung zu verflüchtigen; die Wände des Exsiccators bedecken sich mit einer gelben Feuchtigkeit. In Wasser ist er unlöslich. In conc. Schwefelsäure löst er sich mit tief rother Farbe. Durch Uebersättigen mit Kalilauge wird diese Lösung entfärbt, und daraus ein weisser, flockiger Niederschlag gefällt, der sich in Schwefelsäure wieder mit rother Farbe löst.

Wird das Gemenge von Hexamethylenamin und Anilin höher als auf 190° erhitzt, so wird Anhydroformaldehydanilin nicht erhalten, da es sich zersetzt; es entweichen eigenthümlich unangenehm riechende Dämpfe, die, in verdünnte Salzsäure geleitet, unlösliche amorphe Niederschläge geben.

Mit Phenylhydrazin entwickelt das Hexamethylenamin gleichfalls Ammoniak, und zwar schon beim Erwärmen im Wasserbade. Das Hexamethylenamin löst sich hierbei, gerade

wie bei dem vorigen Versuche, nach und nach vollständig, wenn mindestens 4 Mol. Phenylhydrazin auf 1 Mol. desselben angewendet wurden, und das Ganze bildet nach Beendigung der Reaction einen zähen Syrup, der in absolutem und wässrigem Alkohol leicht löslich ist. Ein handliches Produkt konnte jedoch in keiner Weise hieraus erhalten werden.

Leipzig, im Januar 1892.

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CVIII. Ueber Oxime fettaromatischer Ketone, welche im aromatischen Rest orthoständig zur Ketonbindung Halogen enthalten;

von

Ad. Claus.

Wie bereits in einem früheren Aufsatz: „Ueber die Bildung von Alkylketonen aus Halogenderivaten aromatischer Kohlenwasserstoffe“[1]) vorläufig erwähnt ist, gelingt es nach den Untersuchungen von mir und Neukranz[2]) auch aus dem p-Bromtoluol und aus dem p-Chlortoluol durch Behandeln mit Acetylchlorid nach der gewöhnlichen Aluminiumchlorid-Reaction die Methylketone zu erhalten. — Die Untersuchung dieser Verbindungen habe ich seit vorigen Herbst in Gemeinschaft mit Hrn. Wieland fortgesetzt, und dabei sind wir zur Constatirung einer Thatsache gelangt, die wohl von allgemeinerem theoretischem Interesse sein und voraussichtlich eine grössere Bedeutung für die Entscheidung der Frage nach den Strukturbeziehungen der Oxime gewinnen dürfte.

Die schon früher mitgetheilte Beobachtung, dass die p-Halogenderivate des Toluols nicht so leicht, wie die

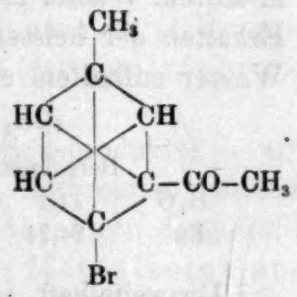
---

[1]) Dies. Journ. [2] **43**, 355.

[2]) A. a. O. S. 360. — S. a. Walter Neukranz, Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1891.

isomeren o-Verbindungen und meist nicht glatt, sondern unter Bildung von Nebenprodukten, acetylirt werden, fand sich bei vielfach und unter mannigfacher Aenderung der Versuchsbedingungen wiederholter Ausführung der Reaction im Ganzen bestätigt. Indessen gelingt es doch, bei Einhaltung gewisser Bedingungen bis zu 50% der theoretischen Ausbeute an Rohmaterial zu gewinnen und aus diesem durch 10—12 malige fractionirte Destillation[1]) das reine Keton von constantem, oder höchstens um einen Celsiusgrad schwankendem Siedepunkt zu isoliren. — In den so gereinigten Verbindungen ist, wie unten speciell nachgewiesen wird, zweifellos der eingetretene Acetylrest in Orthobeziehung[2]) zum Halogen, also in Metabeziehung zum Methylrest des Toluoles enthalten.

I. p-Brom-m-Acetyltoluol:
(a.o-Brom-m-methylphenyl-Methylketon.)



Das reine Keton ist eine farblose, dünnflüssige, lichtbrechende Flüssigkeit von eigenem, aromatischem Geruch. Ihr Siedepunkt ist 257° (uncorr.)[3]), corrig. 262°. — Es ist in Wasser so gut wie unlöslich; löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — Mit Wasserdampf ist es schwer flüchtig und wird auch beim Abkühlen auf —20° nicht fest.

	Berechnet:	Gefunden:
C	50,7	50,5 %
H	4,2	4,4 „
Br	37,5	37,8 „

[1]) Dabei reducirt sich dann die Ausbeute an constant siedendem, reinem Keton auf etwa die Hälfte, so dass im Ganzen 20%—25% der theoretischen Berechnung erhalten werden.

[2]) Vergl. dies. Journ. 45, 381.

[3]) Bei dieser Destillation diente ein Apparat, in welchem bei dieser Temperatur gut 3/4 des Quecksilberfadens sich ausserhalb des Siedegefässes befand.

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat-Kali entsteht, freilich nach unseren bis heute gemachten Erfahrungen immer nur in sehr mässiger Ausbeute, die entsprechende Bromtolyl-α-Ketoncarbonsäure als ein dickflüssiges, sich leicht in Schwefelkohlenstoff lösendes Oel, das zu einer bei 54° schmelzenden Krystallmasse erstarrt. — Mit der eingehenden Untersuchung dieser Säure ist Hr. Wieland eben noch beschäftigt.

Die bei weitergehender Oxydation, bei der Oxydation mit wässriger Kaliumpermanganatlösung direct, sich bildende

Bromtolylcarbonsäure

krystallisirt aus wässriger, wie aus alkoholischer Lösung und ebenso auch beim Sublimiren in farblosen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 154°—155° (uncorr.) liegt. — Ihr Baryumsalz ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich und krystallisirt beim Erkalten der heissen Lösung in farblosen Nadeln, die 4 Mol. Wasser enthalten, entsprechend der Formel:

$$(CH_3 . C_6H_3 . Br . CO_2)_2 . Ba + 4H_2O.$$

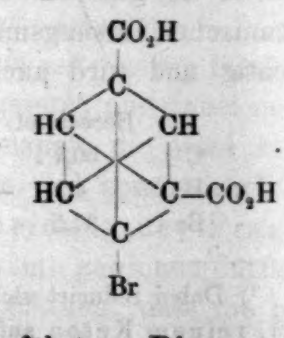
	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	11,1	10,6 %
Ba	24,24	24,16 „ .

Unzweifelhaft ist diese aus dem p-Bromtoluol erhaltene Säure die

(6)-Brom-(3)-methylbenzoësäure[1]),

denn durch weitere Oxydation mit Kaliumpermanganat ebenso wie mit Salpetersäure wird sie glatt in die

(4)-Bromisophtalsäure:



vom Schmelzpunkt 287° (uncorr.) übergeführt. — Diese zweibasische Säure ist mit Wasserdampf nicht flüchtig und kann auf Grund dieses Verhaltens von Spuren ihr etwa noch an-

[1]) Vergl. Beilstein, organ. Chemie, 2. Aufl. 2, 858.

hängender Toluylsäure leicht vollständig befreit werden. In kochendem Wasser ist sie reichlich löslich und während sie aus concentrirten, heiss gesättigten Lösungen sofort beim Erkalten, einen aus feinen Nadeln bestehenden Brei bildend, ausfällt, scheidet sie sich aus verdünnteren wässrigen Lösungen meist sehr langsam, oft erst nach mehr als 24stündigem Stehen, je nachdem in deutlichen Krystallnadeln oder in farblosen körnigen Aggregaten ab. Diese Krystalle sublimiren erst bei höherer Temperatur zu einer farblosen, aus Nädelchen bestehenden, schneeartigen Masse, deren Schmelzpunkt unverändert 287° ist. — Nach allen diesen Eigenschaften, ebenso wie auch nach denen ihres besonders untersuchten Baryumsalzes, ist sie identisch mit der von Claus und Neukranz[1]) auch aus dem Acetylderivat des o-Bromtoluols bei weitergehender Oxydation erhaltenen und schon früher im hiesigen Laboratorium von Malchow[2]) auch direct aus dem (4)Brom-m-Xylol durch Oxydation dargestellten (4)Bromisophtalsäure.

Mit der Identificirung dieses Oxydationsproduktes — wir haben aus demselben übrigens durch Entbromen mittelst Natriumamalgam auch noch direct Isophtalsäure dargestellt — ist der Stellungsnachweis für unser Methylketon aus dem p-Bromtoluol, als den Acetylrest orthoständig zum Bromatom enthaltend, in unzweideutiger Weise geliefert.

Von besonderem Interesse ist es, dass die Oximirung dieses im Tolylrest orthoständig zum Carbonylrest gebromten Ketones unverkennbar wesentlich schwieriger erfolgt, als wie die Oximirung der aus dem o-Bromtoluol und aus dem m-Bromtoluol derivirenden isomeren Methylketone, in welchen das Bromatom sich in Parastellung zur Ketonbindung befindet. — Denn während die letzteren Ketone schon von salzsaurem Hydroxylamin ohne Zusatz von Alkali beim mehrstündigen Kochen der gemischten alkoholisch-wässrigen Lösung leicht umgesetzt werden und dabei direct mit nahezu quantitativer Ausbeute zu den reinen Ketoximen führen, ist das Gleiche mit dem a.o-Brom-

---

[1]) Dies. Journ. [2] **43**, 359.

[2]) Malchow, Inaugur.-Dissert. Freiburg i. B. 1888.

m-tolyl-Methylketon nicht der Fall; vielmehr erfolgt die Oximirung dieses Ketones nur in alkalischer Lösung und dann nicht glatt, sondern unter Bildung eines verharzten halbschmierigen Rohproduktes, aus dem das schön krystallisirende Ketoxim erst nach verschiedener Behandlung rein erhalten wird.

Das a.o-Brom-Aceto-m-toluonoxim:

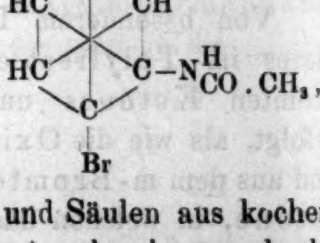
$$\overset{3.}{C}H_3 . \overset{6.}{Br} . C_6H_3 . \overset{1.}{C}NOH . CH_3 ,$$

(Methyl-(6) Brom-m-tolyl-Ketoxim)

krystallisirt aus der Lösung in absolutem Alkohol beim langsamen Eindunsten in prachtvollen, grossen, durchsichtigen, glasglänzenden, rectangulären Tafeln, während die heisse weingeistige Lösung, die sich beim Erkalten zuerst milchig trübt, weniger gut ausgebildete Krystalle in Form von Nadeln und quadratischen Säulen liefert. Die Krystalle schmelzen bei 109° (uncorr.)

Ohne hier auf die nähere Beschreibung dieses Oxims und seiner Derivate einzugehen, welche der Dissertation des Hrn. Wieland vorbehalten bleibt, sei nur noch erwähnt, dass das Ketoxim mittelst der neulich beschriebenen Schwefelsäurereaction[1]) leicht und nahezu quantitativ umgelagert wird in das ihm isomere

a.o-Brom-m-acettoluid:



schöne farblose, glasglänzende Nadeln und Säulen aus kochendem Wasser, welche bei 164° (uncorr.) schmelzen und also mit der von Neville und Winther[2]) gemachten Angabe nicht übereinstimmen.

Das aus dieser Acetverbindung durch Verseifen mit Alkali abgeschiedene und durch Uebertreiben mit Wasserdampf gereinigte

---

[1]) Dies. Journ. [2] 45, 386.

[2]) Ber. 13, 972.

a.o-Brom-m-toluidin: $\overset{3.}{C}H_3.\overset{6.}{B}r.C_6H_3.\overset{1.}{N}H_2$, charakterisirt sich durch seinen intensiven, in der frappantesten Weise dem Naphtalingeruch gleichenden Geruch und zeigt etwa die von Neville und Winther[1]) angegebenen Eigenschaften: Beim Uebertreiben mit Wasserdampf erhält man es als ein farbloses Oel, das beim Abkühlen zu einer strahlig-krystallinischen Masse erstarrt, welche gegen 35° schmilzt. — Gegenüber den sich so widersprechenden Angaben, welche über die unter dem Namen von „p-Brom-m-toluidin" mit der oben gegebenen Constitution beschriebenen Basen vorliegen[2]), erschien es mir nöthig, die Synthese derselben aus dem m-Nitro-p-amidotoluol zu wiederholen. In Gemeinschaft mit Hrn. Schönjahn habe ich das in der auch von Neville und Winther gewählten Weise, nämlich durch Einführen von Brom an die Stelle der Amidogruppe und Reduciren des Nitrorestes, ausgeführt und dabei haben wir die Angaben dieser Chemiker im Ganzen[1]) bestätigt gefunden. Auch der unverkennbare Naphtalingeruch fehlt der synthetisch auf diesem Wege gewonnenen Base nicht; und aus der letzteren hat Hr. Schönjahn sodann durch Austausch der Amidogruppe gegen den Cyanrest und Verseifen dieses Nitriles die

a.o-Brom-m-toluylsäure, und aus dieser endlich durch Oxydation auch die

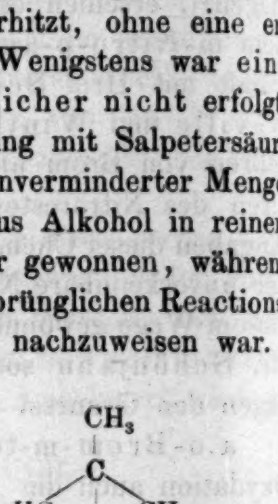
(4) Bromisophtalsäure dargestellt. — Da sich beide, auf diesem Wege synthetisch vom p-Toluidin aus gewonnenen Säuren absolut identisch mit den oben beschriebenen, durch Oxydation aus dem Bromtolyl-Methylketon erhaltenen Säuren ergaben, so ist damit auch von dieser Seite aus ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der unserem, aus dem p-Bromtoluol durch Acetyliren erhaltenen, Keton und seinen Derivaten gegebenen theoretischen Auffassung geliefert. Vor Allem aber ist damit direct der Nachweis erbracht, dass bei der Umlagerung des Ketoxims in das isomere Acettoluid zweifellos die Amidbindung an demjenigen Benzolkohlenstoffatom erfolgt, an welches im Keton der Carbonylrest angelagert ist.

[1]) Ber. 13, 972. — Nähere Angaben später.

[2]) Beilstein, organ. Chem., 2. Aufl., 2, 327.

Indem ich mir die eingehenderen Betrachtungen über die Structurbeziehungen, welche sich für die Oximgruppe gegenüber dem in Orthostellung zur Ketonbindung bromirten aromatischen Kern ergeben, für später vorbehalte[1]), sei hier zunächst für das a.o-Brom-m-tolyl-Methylketoxim nur noch die eine Thatsache besonders hervorgehoben, dass dasselbe gegen Alkalien ausserordentlich beständig ist, wie schon aus seiner Darstellung hervorgeht, die, wie oben beschrieben, nur bei längerem Erhitzen des Ketones mit Hydroxylamin in Alkalilösung gelingt. Wir haben auch das reine Ketoxim mit 20 proc. Kalilauge über freier Flamme 3 Stunden lang zum Sieden erhitzt, ohne eine erwähnenswerthe Zersetzung zu erhalten. Wenigstens war eine Abspaltung von Bromwasserstoff sicher nicht erfolgt: Durch Neutralisiren der alkalischen Lösung mit Salpetersäure wurde das Oxim in anscheinend nahezu unverminderter Menge, und durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol in reinen, bei 109° schmelzenden Krystallen wieder gewonnen, während in der mit Salpetersäure angesäuerten ursprünglichen Reactionsflüssigkeit keine Spur Bromwasserstoff nachzuweisen war.

II. p-Chlor-m-acetyltoluol:
(a.o-Chlor-m-tolyl-Methylketon.)



Dieses Keton wird der Bromverbindung durchaus entsprechend aus dem p-Chlortoluol erhalten. Es ist ein farbloses, aromatisch riechendes, das Licht brechendes Oel, welches bei 239°—240° (uncorr.) siedet und die gewöhnlichen Löslichkeitsverhältnisse aller dieser fettaromatischen Ketone zeigt.

Zur Feststellung seiner Constitution wurde auch dieses Keton der Oxydation unterworfen. Die Ketoncarbonsäure wird nur bei Anwendung von Kaliumpermanganat-

[1]) Deshalb ist oben (S. 24) auch keine aufgelöste Structurformel für das Ketoxim gegeben (vergl. S. 28).

Kali erhalten; mit ihrer Untersuchung ist Hr. Wieland augenblicklich noch beschäftigt. — Bei der Oxydation des Ketones mit wässriger Permanganatlösung und ebenso mit verdünnter Salpetersäure entsteht ein Gemenge von einbasischer und zweibasischer Säure, das am einfachsten durch Destillation mit Wasserdampf getrennt wird. Die mit dem Wasserdampf übergehende Säure ist die

a.o-Chlor-m-toluylsäure: $\overset{3.}{C}H_3 . \overset{6.}{C}l . C_6H_3 . \overset{1.}{C}O_2H$.

Sie krystallisirt aus heissem Wasser oder Weingeist in farblosen Nadeln, sublimirt leicht zu ebensolchen Krystallen und schmilzt bei 167° (uncorr.)[1]). Sie ist von Herrn Schönjahn, der mit ihrem eingehenderen Studium beschäftigt ist, auch auf anderem Wege, nämlich aus dem p-Chlor-m-amidotoluol durch Austausch der Amidogruppe gegen Carboxyl dargestellt und mit den gleichen Eigenschaften erhalten worden. Bei der weitergehenden Oxydation geht sie glatt und leicht über in die

(4) Chlorisophtalsäure: $\overset{4.}{C}l . C_6H_3 . (\overset{1.3}{C}O_2H)_2$,

welche mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist. Sie ist in heissem Wasser leicht löslich und krystallisirt aus dieser wie aus der alkoholischen Lösung, ganz ähnlich wie die (4) Bromisophtalsäure, in farblosen Nadeln, die bei 286° (uncorr.) schmelzen und erst in ziemlich hoher Temperatur zu einem schneeartigen, wolligen Aggregat kleiner, farbloser Nädelchen, die den gleichen Schmelzpunkt haben, sublimiren. — Diese Säure ist zweifellos identisch mit der früher von mir und Neukranz[2]) bei der Oxydation des aus o-Chlortoluol derivirenden Methylketons erhaltenen zweibasischen Säure, für welche allerdings damals durch ein Versehen angegeben worden ist, dass sie noch nicht bei 340° schmelze. Dieses Verhalten bei der Schmelzpunktbestimmung zeigt nämlich nur die rohe, direct aus der alkalischen Oxydationsflüssigkeit abgeschiedene Säure, die, wenn die Oxydation mit Kaliumpermanganat in Glasgefässen ausgeführt wird, immer sehr kieselsäurehaltig ist;

---

[1]) Dieser Schmelzpunkt wird erst nach wiederholter Reinigung erreicht.

[2]) Dies. Journ. [2] 43, 358.

aus ihr wird aber, wie wir schon damals erwähnten, durch Sublimation in der oben beschriebenen Form die reine Chlorisophtalsäure erhalten, und diese zeigt nun, ebenso wie die aus ihr durch Umkrystallisiren gewonnenen Präparate, genau den Schmelzpunkt 286° (uncorr.). — Uebrigens ist dieselbe Säure neuerdings nicht nur von Osthoff[1]) durch Oxydation des (4) Chlor-m-Xylols, sondern auch von Schönjahn vom p-Chlor-m-amidotoluol aus erhalten worden, so dass auch, abgesehen von der directen Ueberführung unserer Säure durch Entchlorung in Isophtalsäure[2]), ein Zweifel an der Sicherheit ihrer Definition, und damit der Definition unseres Chlortolyl-Methylketons, nicht bestehen kann.

a.o-Chlor-m-tolyl-Methylketoxim:

$$CH_3^{3.}.Cl^{6.}.C_6H_3.C^{1.}NOH.CH_3.$$

Auch dieses Oxim wird durch anhaltendes Kochen seiner weingeistigen Lösung mit Hydroxylaminchlorhydrat kaum in Spuren erhalten und daher besser durch längeres Kochen mit Hydroxylamin in alkalischer Lösung dargestellt. Die Ausbeuten an reinem Oxim sind dabei jedoch keine besonders günstigen; namentlich die Verluste beim Umkrystallisiren des immer verharzten Rohproduktes sind recht merkbare. Wir sind daher noch damit beschäftigt, nach anderen Versuchsbedingungen zu suchen, welche die Gewinnung einer reichlicheren Ausbeute gestatten möchten, und diesen Versuchen legen wir um so mehr Bedeutung bei, als es uns noch nicht sicher ausgeschlossen zu sein scheint, dass unter Umständen zwei isomere Oxime gebildet werden. (Das Gleiche gilt auch für die Oximirung des a.o-Brom-m-tolyl-Methylketons und ich behalte uns die Verfolgung dieser Frage hiermit ausdrücklich vor.)

Das Aceto-a.o-Chlor-m-toluonoxim krystallisirt aus absolutem Alkohol beim langsamen Eindunsten der Lösung in prachtvollen, glänzenden quadratischen Tafeln und Prismen;

---

[1]) Carl Osthoff: Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1891.

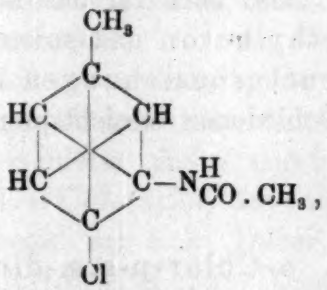
[2]) Vergl. auch dies. Journ. [2] 43, 358.

aus heisser weingeistiger Lösung, die sich beim Erkalten zuerst milchig trübt, scheidet es sich in Form von farblosen Nadeln aus: Beide Formen schmelzen übereinstimmend bei 94° (uncorr.).

Durch Kochen mit mässig concentrirten Alkalilaugen wird auch diesem Ketoxim Halogenwasserstoff nicht entzogen. Vielmehr erhielten wir in einem besonders nach dieser Richtung angestellten Versuche nach vierstündigem Kochen des Oxims in 20procentiger Natronlauge über freier Flamme dasselbe unverändert wieder, ohne dass eine nachweisbare Menge von gebildeter Salzsäure in der Lauge aufzufinden war.

Durch Einwirkung von Schwefelsäure unter den richtigen Bedingungen wird das Oxim leicht und quantitativ umgelagert zu

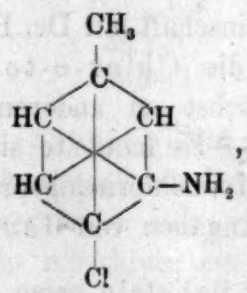
a.o-Chlor-m-acettoluid:



welches aus kochendem Wasser ebenso wie aus Alkohol in farblosen Nadeln oder Säulen krystallisirt, deren Schmelzpunkt zu 124° (uncorr.) bestimmt wurde.

Das durch Entacetyliren aus diesem Toluid erhaltene

o-Chlor-a.m-methylanilin:
(a.o-Chlor-m-toluidin)



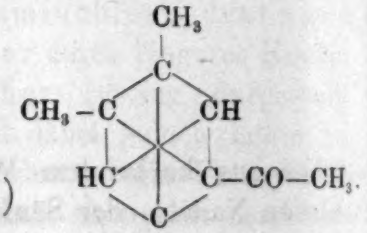
wird durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt und dabei als ein farbloses, bei 230° (uncorr.) siedendes Oel erhalten, welches zu einer strahligkrystallinischen Masse erstarrt, die gegen 32° schmilzt. Auch dieses a.o-Chlor-m-toluidin ist

durch den charakteristischen, frappant an Naphtalin erinnernden Geruch gekennzeichnet.

Stimmen die verschiedenen Angaben[1]), welche über Schmelzpunkte etc. der aus dem p-Chlor-m-nitrobenzol synthetisch erhaltenen Chlortoluidin-Präparate vorliegen, mit unseren im Vorstehenden beschriebenen Befunden nicht ganz überein, so hat andererseits Herr Schönjahn die Identität des aus unserm Chlortolyl-Methylketoxim erhaltenen a.o-Chlor-m-toluidins mit dem synthetisch aus dem p-Chlor-m-nitrotoluol von ihm dargestellten Chlortoluidin ausser durch die Ueberführung in a.o-Chlor-m-toluylsäure und durch deren Oxydation zu (4) Chlorisophtalsäure auch durch den unverkennbaren Naphtalingeruch des letzteren bestätigt gefunden.

Also auch für das aus dem p-Chlortoluol entstehende Methylketon und seine Derivate ist die Definition der Structurbeziehungen in überzeugender Weise von zwei verschiedenen Gesichtspunkten aus durchgeführt.

III. o-Chlor-p-a.m-dimethyl-phenyl-Methylketon:
((4) Chlor-(5) Acetyl (1.2) Xylol)



Zu dem Keton der vorstehenden Structur bin ich in Gemeinschaft mit Dr. Bayer[2]) gelegentlich einer Untersuchung über die Chlor-o-toluylsäuren gekommen, über welche demnächst an anderem Orte ausführlicher berichtet werden soll. — Es handelte sich dabei zunächst um die Darstellung des Monochlorirungsproduktes des o-Xylols, welches nach den Angaben von Jacobsen und Krüger[3]) aus den beiden

[1]) Beilstein, organ. Chemie, 2. Aufl. 2, 327. Ueber die auffallende Differenz, welche die auf verschiedenen Wegen erhaltenen Acetylderivate in ihren Schmelzpunkten zeigen, hoffe ich in der nächsten Mittheilung Aufklärung geben zu können.

[2]) Rudolf Bayer: Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1892.

[3]) Ber 18, 1757.

theoretisch möglichen Isomeren besteht. Bei der Bestätigung dieser an und für sich bemerkenswerthen Thatsache gelangten wir zu reichlicheren Mengen der beiden Monochlor-o-xylole, von denen das in vorwiegender Ausbeute stets auftretende (4)-Chlor-o-xylol für die hier zu erörternde Frage ein besonderes Interesse insofern bietet, als es (das bei 191,5° siedende) das Chloratom in p-Stellung zu dem einen Methylrest enthält und demnach ein p-Chlortoluol repräsentirt, in welchem noch ein zweiter Methylrest, in m-Beziehung zum Chlor stehend, vorhanden ist. Dass die Acetylirung dieses Chlorxyloles[1]) an der o-Stelle zum Chlor, welche zugleich p-Stelle zum zweiten Methyl ist, wenigstens in weitaus überwiegender Menge, wenn nicht ausschliesslich, stattfindet, war mit Sicherheit vorauszusehen und somit ein weiteres Material für das Studium der in o-Stellung halogenisirten aromatisch-fetten Ketone zu erwarten.

Die Acetylirung des (4) Chlor-o-xylols geht sehr leicht, und wenn man einen gehörigen Ueberschuss der Reagentien (3 Gewichtstheile Aluminiumchlorid und 2 Gewichtstheile Acetylchlorid auf 1 Gewichtstheil Chlorxylol) anwendet[2]), mit nahezu quantitativer Ausbeute vor sich: Dabei entsteht jedoch stets nur ein einheitliches Keton. Dasselbe stellt nach dem Reinigen ein farbloses, aromatisch riechendes Oel dar, welches bei 275°—276° (uncorr.) siedet, die gewöhnlichen Löslichkeitsverhältnisse der fettaromatischen Ketone zeigt und unter dem Einflusse der Luft und des Lichtes sich bald färbt.

	Berechnet für $C_{10}H_{11}ClO$:	Gefunden:
C	65,71	65,35 %
H	6,02	6,20 „.

Die Untersuchung der Oxydationspropukte dieses Ketones, aus deren Definirung wohl am einfachsten die directe Ortsbestimmung der Acetylgruppe herzuleiten sein wird, ist noch nicht beendet und wird zu ihrem Abschluss auch noch

---

[1]) Auch das zweite, das benachbarte: (3) Chlor-o-xylol haben wir in die Acetylverbindung übergeführt, und diese wie ihre Derivate untersucht. Eine kurze vorläufige Beschreibung derselben ist weiter unten gegeben (vergl. S. 34 Note 1).

[2]) R. Bayer, Dissertation S. 24.

einiger Zeit bedürfen, da die zu erwartenden Verbindungen: Chlordimethylbenzoësäure, Chlormetylterephtalsäure resp. Chlormethylisophtalsäure, und Chlortrimellithsäure noch nicht genügend bekannt sind und erst noch auf anderem Wege dargestellt werden müssen. — Wenn demnach der stricte und directe Beweis für die oben gegebene Structur dieses Acetochlorxylons auch noch nicht unmittelbar erbracht ist, so wird man doch, wie gesagt, nach den für die Ketonisirung des p-Chlortoluols gemachten Feststellungen an der Richtigkeit derselben kaum zweifeln können. —

a.o-Chlor-p-m-dimethylphenyl-Methylketoxim:

$$\overset{3.}{C}H_3 . \overset{4.}{C}H_3 . \overset{6.}{C}l . C_6H_2 . \overset{1.}{C}(NOH) . CH_3.$$

Dieses Oxim entsteht aus dem Keton sowohl durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin allein, wie nach Zugabe eines Ueberschusses von Alkali, wenn die gemischte alkoholisch-wässrige Lösung einige Stunden auf dem Wasserbade gekocht wird. Allerdings ist im ersteren Fall (bei der Reaction mit Hydroxylaminchlorhydrat allein) auch nach sechsstündigem Kochen immer noch ein Theil des Ketones unverändert, dafür aber ist so gut wie gar keine Verharzung eingetreten und nach dem Entfernen des unveränderten Ketones erhält man das gebildete Oxim direct rein; während beim Kochen mit alkalischer Hydroxylaminlösung wohl die Umsetzung nach einigen Stunden eine vollständige ist, aber dem gegenüber auch immer ein ziemlich verharztes, gelb gefärbtes Produkt erhalten wird, das noch eines mehrfachen Umkrystallisirens zu seiner Reingewinnung bedarf. — Das erhaltene Ketoxim ist in beiden Fällen dasselbe, und wir haben ein zweites isomeres Oxim keinmal beobachten können, auch nicht bei Versuchen, die speciell zur Prüfung dieser Frage unternommen wurden; — doch sollen dieselben noch nicht für abgeschlossen erklärt sein.

Das o-Chlor-Aceto-o-xylonoxim krystallisirt aus Alkohol in glasglänzenden farblosen Säulen, beim raschen Ausfallen aus heisser weingeistiger Lösung in Nadeln, und schmilzt bei 134° (uncorr.). In heissem Wasser ist es etwas löslich, in

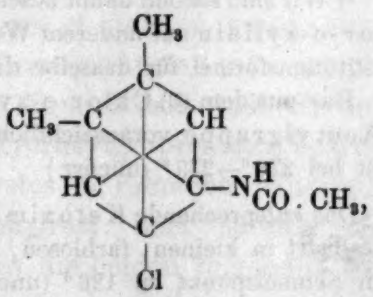
kaltem fast ganz unlöslich. Von geeignet concentrirten Alkalien und Säuren wird es gleich leicht aufgenommen. — Auch bei stundenlangem Kochen mit 20 procent. Alkalilauge tritt eine Abspaltung von Chlorwasserstoff nicht ein. —

	Berechnet:	Gefunden:
C	60,7	60,3 %
H	6,07	6,3 „
N	7,09	7,3 „.

Es scheint bemerkenswerth, dass die Oximirung des Methylketons des (4) Chlor-o-Xylols schon mit salzsaurem Hydroxylamin bedeutend leichter als die des entsprechenden Ketons aus p-Chlortoluol erfolgt. Da sich das erstere Keton von dem zweiten nur durch eine Methylgruppe, welche es in p-Stellung zur Ketonbindung mehr als das letztere enthält, unterscheidet, so wird man wohl dem Einfluss dieses p-ständigen Methyls die grössere Fähigkeit unseres Chlorxylyl-Methylketones, sich mit Hydroxylamin umzusetzen, zuschreiben müssen: eine Beobachtung, auf die wir bei Gelegenheit zurückkommen werden.

Die Umlagerung des (4) Chlor-o-xylyl-Methylketoxims in das entsprechende Acet-chlorxylid und zwar offenbar der folgenden Constitution:

(6) Chlor(3.4)dimethyl-Acetanilid:



gelingt leicht und glatt durch Erwärmen mit Schwefelsäurehydrat im Wasserbad. Das neue Acetchlorxylid krystallisirt aus heissem Wasser, in dem es ziemlich schwer löslich ist, und ebenso aus Alkohol in farblosen, feinen, prismatischen Krystallen, die bei 154° (uncorr.) schmelzen. – Durch Verseifen mit Salzsäure wird daraus erhalten das

Chlor-o-xylidin: $\overset{3.}{C}H_3 . \overset{4.}{C}H_3 . \overset{6.}{C}l . C_6H_2 . \overset{1.}{N}H_2$, das durch Uebertreiben mit Wasserdampf gereinigt, aus kochendem Wasser in feinen, silberweiss schimmernden Blättchen krystallisirt, einen eigenen, nicht unangenehmen aromatischen Geruch besitzt und bei 86° (uncorr.) schmilzt. — Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform etc. und sublimirt in schönen, glänzenden, lichtbrechenden länglichen Blättchen, die gleichfalls wieder bei 86° (uncorr.) schmelzen.[1])

	Berechnet:	Gefunden:
C	61,7	61,4 %
H	6,4	6,6 „.

In den vorstehenden kurzen Mittheilungen ist ein besonderer Nachdruck auf den Nachweis der Thatsache gelegt worden, dass aus den Oximen der beschriebenen halogenisirten fettaromatischen Ketone auch durch anhaltendes Kochen mit Alkalien nicht Halogenwasserstoff abgespalten wird, dass also in diesen Fällen die Halogenatome, obgleich sie am Benzolkern in Orthobeziehung zum Ketoximrest stehen, nicht mit dem Oximwasserstoff zusammen- und aus dem Molekül austreten. —

Diese Beobachtung dürfte gegenüber der neulich von Cathcart und V. Meyer[2]) mitgetheilten Reaction, dass das Oxim des o-Brombenzophenons unter der Einwirkung von Alkalien

[1]) Wir sind soeben damit beschäftigt, dieses bisher noch nicht bekannte Chlor-o-xylidin auf anderem Wege darzustellen und die oben gegebene Constitutionsformel für dasselbe direct zu beweisen.

Das aus dem (3) Chlor-o-xylol erhaltene Methylketon, welches die Acetylgruppe voraussichtlich in p-Stellung zum Chlor enthält, siedet bei 278°—279° (uncorr.)

Das entsprechende Ketoxim: $\overset{2.}{C}H_3 . \overset{3.}{C}H_3 . \overset{4.}{C}l . C_6H_2 . \overset{1.}{C}(NOH) . CH_3$, krystallisirt in kleinen, farblosen, meist zu Büscheln gruppirten Nadeln, deren Schmelzpunkt zu 126° (uncorr.) bestimmt wurde, und liefert bei der Umlagerung mit Schwefelsäurehydrat das

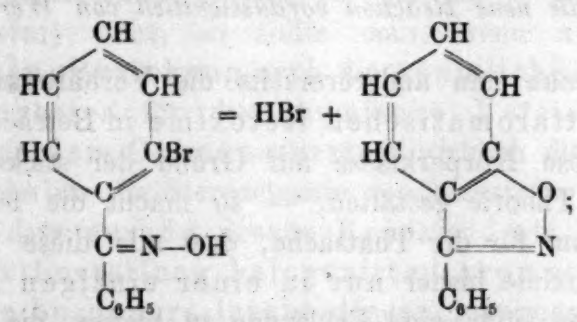
Acetchlorxylid der Formel: $\overset{2.}{C}H_3 . \overset{3.}{C}H_3 . \overset{4.}{C}l . C_6H_2 . \overset{1.}{N}H . CO . CH_3$, welches bei 186° (uncorr.) schmilzt, und beim Verseifen zu dem

Chlor-o-xylidin: $\overset{2.}{C}H_3 . \overset{3.}{C}H_3 . \overset{4.}{C}l . C_6H_2 . \overset{1.}{N}H_2$ führt, dessen Schmelzpunkt bei 73° (uncorr.) liegt. — Auch diese Verbindungen sollen nächstens ausführlicher beschrieben werden.

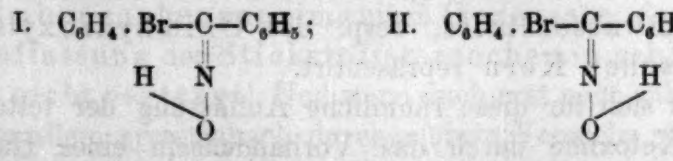
[2]) Ber. 25, 1498.

so überraschend leicht Bromwasserstoff abspaltet, dass dieses Oxim in alkalischer Lösung kaum oder gar nicht zu erhalten ist, — ein hervorragendes Interesse beanspruchen. Denn es ist damit ein Material gewonnen, welches direct und schlagend auf experimenteller Grundlage die Unhaltbarkeit der raumchemischen Anschauungen und Auffassungen beweist, deren Einführung in unsere Wissenschaft in neuerer Zeit von der sogenannten Stickstoffstereochemie zur Erklärung der chemischen Beziehungen namentlich der Oxime angestrebt wird.

Ist in dem Aufsatz von Cathcart und Meyer zur Veranschaulichung der Bromwasserstoffabspaltung aus dem o-Brombenzophenonoxim auch nicht eine stereochemische Formel benutzt worden, sondern dieser Reaction nur durch das folgende allgemeine Schema Ausdruck gegeben:



so lässt sich doch nicht daran zweifeln, dass vom Standpunkt der Stickstoffstereochemie aus a priori zwei raumisomere Oxime des o-Brombenzophenons als möglich angenommen werden müssen, die sich nur dadurch unterscheiden, ob nach Hantzsch die Hydroxylgruppe, nach V. Meyer das Wasserstoffatom des Oximrestes in räumlich näherer Beziehung zu dem bromirten Phenylrest, oder zu dem nichtbromirten Phenylrest steht, wie es die beiden folgenden Bilder nach V. Meyer's Theorie zum Ausdruck bringen:



Mag es nun gelingen, die Existenz zweier isomerer o-Brombenzophenonoxime experimentell zu verificiren,

oder nicht: jedenfalls folgt als eine absolut unabweisbare Consequenz aus den Prinzipien, welche der Stickstoffstereochemie zu Grunde liegen, der Schluss, dass nur aus dem, der I. Lagerungsformel entsprechenden isomeren Oxim die Bromwasserstoff-Abspaltung erfolgend angenommen werden kann; dass dagegen die dem Raumschema II entsprechende Substanz — wenn sie wirklich existirt — als solche nicht mittelst des Oximwasserstoffs eine Bromwasserstoffbildung zu leisten vermag, sondern erst ihren Oximwasserstoff in die Stellung der Configuration I dislociren muss, ehe derselbe zu der Reaction mit dem Bromatom fähig wird.

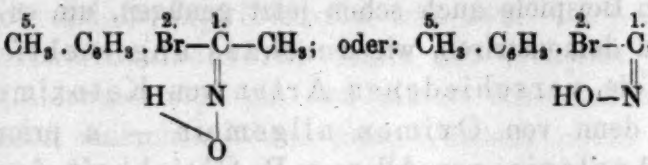
In diesem Sinne ist offenbar auch die folgende Bemerkung gemeint, welche Cathcart und Meyer S. 1499 ihres Aufsatzes machen:

> *„Für die Bestimmung der Configuration raumisomerer Oxime dürfte die neue Reaction voraussichtlich von Werth sein."*

Zieht man nun andererseits die Verhältnisse der gemischten fettaromatischen Ketoxime in Betracht, wie sie sich für diese Körperklasse auf Grund der stickstoffstereochemischen Theorie gestalten, — so macht die letztere bekanntlich, um für die Thatsache, dass alle diese fettaromatischen Ketoxime bisher nur in einer einzigen Form erhalten worden sind, eine Erklärung zu bieten, die Annahme einer eigenthümlichen abstossenden Wirkung, welche den Alkylresten in Bezug auf die Oximgruppe oder einem bestimmten Bestandtheil derselben zuzuschreiben sei. Kurz, diese Theorie der Raumchemie nimmt es als bewiesen (?) oder als selbstverständlich (!) an, dass die Oxime der gemischten, an den Carbonylkohlenstoff einen fetten und einen aromatischen Kern gebunden enthaltenden Ketone nur in der einen Form existiren, in welcher die stereometrische Configuration die benachbarte Lage des Oximwasserstoffs, resp. des Oximhydroxyls zum aromatischen Kern repräsentirt.

Dass sich für diese räumliche Auffassung der fettaromatischen Ketoxime durch das Vorhandensein eines Halogenatomes im aromatischen Theil im allgemeinen, und in o-Beziehung zur Ketonbindung im besonderen, eine wesentliche

Aenderung ergeben sollte, dafür ist zunächst wohl ein Grund nicht abzusehen und man gelangt also an der Hand der Hantzsch-Meyer'schen Theorie für derartige halogenisirte fettaromatische Ketoxime zu einer stereochemischen Definition, wie sie beispielsweise für das oben beschriebene, aus dem p-Bromtoluol erhaltene Methylketonoxim durch eines der beiden folgenden Schemata ausgedrückt wird:



Da in diesem Ketoxim, wie in dem experimentellen Theil dieser Abhandlung mit absoluter Sicherheit nachgewiesen ist, das Bromatom am Benzolkern zu dem Ketonkohlenstoff in Orthobeziehung (genau so wie im o-Brombenzophenonoxim) steht, so sollte man, wenn ausser der chemischen Beziehung auch die räumliche Lagerung des Oximrestes für die chemische Vereinigung des Broms mit dem Oximwasserstoff wirklich die Bedeutung hätte, welche ihr die Stereochemie des Stickstoffs vindicirt, — erwarten, dass gerade dieses Ketoxim, wie überhaupt alle in Orthostellung halogenirten aromatischfetten Ketoxime besonders leicht dieser interessanten Reaction der Bromwasserstoffabspaltung anheimfallen müssten, da sie nach „stereochemischer" Auffassung ja in keiner anderen als in der diese Reaction allein gestattenden Configuration existiren und also stets für den Eintritt derselben die denkbar günstigsten Bedingungen bieten.

Dass diese gemischten o-Halogen-Ketoxime die Reaction der Halogenwasserstoffabspaltung, wie in den beschriebenen Fällen gezeigt ist, nicht geben, bildet zu dem von Cathcart und V. Meyer nachgewiesenen Verhalten des o-Brombenzophenonoxims einen Gegensatz, der sich mit der Auffassung der Stickstoffstereochemie schlechterdings nicht verträgt! Und wenn auch erst noch zahlreichere und vor allem systematisch durchgeführte Versuche abgewartet werden müssen, um zu einem definitiv abschliessenden Urtheil zu gelangen, so glaube ich doch, dass uns mit diesen Unter-

suchungen ein geeignetes und höchst schätzbares Hilfsmittel zugänglich geworden ist, um den Werth, den das Hereinziehen räumlicher Unterscheidungen und Differenzirungen zur Ableitung und Definirung chemischer Eigenschaften (speciell chemischer Verschiedenheit bei gleicher chemischer Structur) überhaupt haben kann, der experimentellen Prüfung zu unterziehen. — Jedenfalls aber dürften die untersuchten Beispiele auch schon jetzt genügen, um es direct ad oculos zu demonstriren, wie durchaus ungerechtfertigt es ist, für die verschiedenen Arten von Ketoximen — geschweige denn von Oximen allgemein — a priori die absolute Analogie, vor Allem z. B. Gleichheit der Ursache für etwaige Isomerieerscheinungen etc. als selbstverständlich voraussetzen zu wollen.

Interessant ist es, dass gerade in dem soeben erschienenen Heft von Liebig's Annalen Behrend und Nissen[1]) zwei isomere Modificationen des o-Chlorbenzaldoxims beschrieben haben, von denen jedoch (soweit aus den bis jetzt vorliegenden Angaben zu entnehmen) trotz der Orthobeziehung von Chloratom und Aldoximkohlenstoff die Fähigkeit, bei der Einwirkung von Alkalien leicht und glatt Chlorwasserstoff abzuspalten, keiner zuzukommen scheint.

Gegen meine im ersten Theile dieser Abhandlung mitgetheilten Untersuchungen könnte vielleicht von stereochemischer Seite der Einwand erhoben werden, dass sie keine ganz ungetrübte Schlussfolgerung gestatteten, weil sie nicht die einfachsten Fälle behandelten, und dass die Functionen der zur Ketonbindung orthoständigen Halogenatome beeinflusst resp. modificirt sein könnten durch die in den Tolyl-, resp. Xylylverbindungen zugleich am Benzolkern vorhandenen Methylreste.

Um diesen Einwurf zu beseitigen, schien mir zuerst der einfachste Weg der zu sein, aus p-Bromtoluol und Benzoylchlorid das

o-Brom-a.m-methylbenzophenon

darzustellen und an dem von diesem derivirenden Ketoxim

[1]) Ann. Chem. 269, 399.

nachzuweisen, dass sich dasselbe durchaus analog dem nichtmethylirten o-Brombenzophenonoxim verhielte, d. h. unter denselben Umständen eben so leicht wie dieses die Abspaltung von Bromwasserstoff ergeben würde. — Leider haben jedoch die in dieser Richtung von mir gemeinschaftlich mit Dr. Bayer ausgeführten Versuche nicht zu dem gewünschten Resultat geführt. Die Umsetzung zwischen p-Bromtoluol und Benzoylchlorid tritt zwar unter dem Einfluss von Aluminiumchlorid sofort mit lebhafter Entwicklung von Chlorwasserstoff ein und nimmt scheinbar auch in der normalen einfachen Weise ihren Verlauf; allein in der That trifft das letztere doch nicht zu, denn als Produkt der Reaction ist nicht das erwartete Bromtolyl-Phenylketon (auch nicht in geringer Menge) entstanden, sondern man erhält nach dem Zersetzen der Reactionsmasse mit Wasser ausser unverändert gebliebenem p-Bromtoluol und Benzoësäure eine mit Wasserdampf nicht übertreibbare, ein gelbes Harz darstellende Substanz, die sich durch ihre vollkommene Unlöslichkeit in Alkohol auszeichnet, dagegen von Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform etc. gelöst wird und aus diesen Lösungen auf Zusatz von Alkohol in Form eines krystallinischen, pulverigen Niederschlags wieder ausfällt.

Die Untersuchung dieses nicht interesselosen Produktes, das offenbar aus einem weitergehenden complicirten Condensationsvorgang seine Entstehung herleitet, beabsichtigen wir fortzusetzen[1]); zugleich sind wir bestrebt, auf anderen Wegen die Gewinnung von im Tolylrest orthoständig zur Ketonbindung bromirten, resp. chlorirten Toluphenonen zu erreichen. Und endlich scheint es uns wünschenswerth, auch für das Oxim des einfachsten hier in Betracht kommenden fettaromatischen Ketones, nämlich des o-Brom-Acetophenons, sein Verhalten in Betreff der Abspaltung von Bromwasserstoff festzustellen. Vor der Hand lässt sich zur Gewinnung dieses Ketones wohl keine andere Methode in Aussicht nehmen, als die immerhin am wenigsten einladende der trockenen Destillation eines Gemisches von o-brombenzoësaurem und essig-

[1]) Auch mit den anderen in Ortho- und Meta-Stellung halogenirten Derivaten des Toluols behalten wir uns die betreffenden Versuche vor.

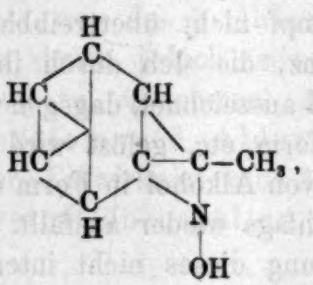
saurem Salz; die Beschaffung des zu dieser Darstellung erforderten Materiales an o-Brombenzoësäure wird soeben betrieben.

Zum Schluss sei es gestattet, noch einmal kurz die theoretische Seite der hier besprochenen Thatsachen zu berühren wesentlich mit Bezug auf die Frage, wie sich die streng structurchemische Auffassung zu der Erklärung dieser Reaction stellt.

Nach der jüngst[1]) von mir entwickelten Anschauung über die Natur der Ketoxime im Allgemeinen und der Oxime der fettaromatischen Ketone im besonderen, entspricht die Structurformel des

Acetophenonoxims

dem folgenden Bindungsschema:

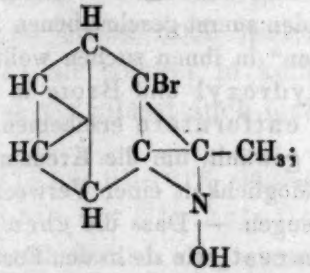


und die Thatsache, dass dieses Oxim nur in einer Modification existirt, erklärt sich dadurch, dass die Wechselbindung der Ketoximgruppe mit dem Benzolkern nur in einer Weise stattfinden kann. Das letztere ist offenbar nicht mehr in gleichen Sinn der Fall, wenn in der Ortho- oder Meta-Stellung des Benzolkernes ein Substituent vorhanden ist; und für das Oxim des o-Bromacetophenons ergiebt also unsere Theorie die Möglichkeit zweier Formulirungen, je nachdem man annimmt, dass die Bindungsumsetzung zwischen Ketoximgruppe und Benzolkern sich mit dem gebromten oder mit dem anderen zur Ketonbindung orthoständigen Kohlenstoffatom des Benzolkernes vollzieht, wie die folgenden Schemata zeigen:

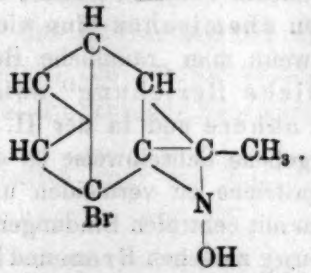
---

[1]) Dies. Journ. [2] 45, 387.

I.



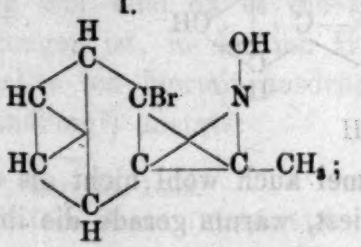
II.



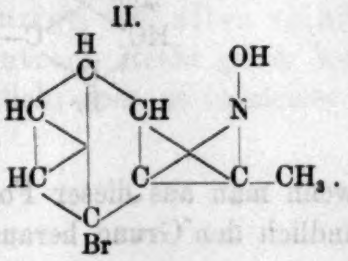
Ob das o-Bromacetophenonoxim wirklich in zwei verschiedenen, diesen beiden Bindungsunterschieden entsprechenden, isomeren Formen existirt, mag hier zunächst unerörtert bleiben; dass die beiden Isomeren beim Oximiren des o-Bromacetophenons neben einander entstehen werden, erscheint nach den zahlreichen, mit anderen am Benzolkern substituirten Phenylmethylketonen gemachten Erfahrungen zum mindesten unwahrscheinlich. Vielmehr dürften bestimmte Gesetzmässigkeiten dafür existiren, ob sich seitens des einen oder seitens des anderen Orthokohlenstoffatomes von der Ketonbindung aus gerechnet die innere Benzolvalenz an der Wechselbindung mit der Ketoximgruppe betheiligt; und wenn ich meine allerdings durchaus hypothetische Meinung äussern soll, so erscheint mir nach sonstigen, in anderen Fällen gemachten Erfahrungen für unser Oxim des o-Bromacetophenons die Formel II als die wahrscheinlichere.

Es dürfte vielleicht hier nicht überflüssig sein, besonders darauf aufmerksam zu machen, dass in den beiden oben gegeben Structurformeln nicht im entferntesten die Andeutung einer „räumlichen" Beziehung gesucht werden darf. So, wie die beiden Formeln geschrieben sind, könnte man ja nach heutiger Liebhaberei aus der Formel II eine „räumlich nähere" Beziehung zwischen Hydroxyl und Brom herauslesen wollen, als Formel I ausdrückt. Das wäre durchaus unzulässig: Denn in beiden Formeln kann man ihrer structurchemischen Bedeutung nach die Gruppen N.OH ebenso gut nach oben schreiben, entsprechend den beiden Schemata:

I.

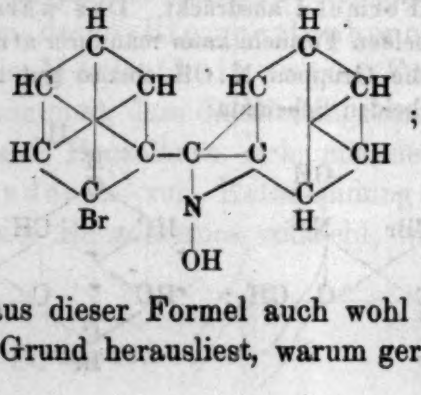


II.



Und in diesen beiden Formeln, die, wie man wohl ohne Weiteres sieht, denselben chemischen Sinn wie die beiden zuerst geschriebenen haben, würde, wenn man „räumliche Beziehungen“ in ihnen suchen wollte, die „räumliche Beziehung“ zwischen Hydroxyl und Brom in der I. als die nähere und in der II. als die entferntere erscheinen. Die oben gegebene Schreibweise ist dort nur gewählt, um die Kreuzung der Bindungsstriche zu vermeiden und der Möglichkeit einer Verwechslung derselben mit centralen Bindungen vorzubeugen. — Dass die chemische Beziehung zwischen Brom und Ketoximrest, wie sie in den Formeln I ausgesprochen ist, eine directere, nähere ist, als die in den Formeln II dargestellte, ist nicht zu übersehen, hat aber mit dem Oben oder Unten in dem Bild nichts zu thun.

Mag jedoch von den beiden oben gegebenen Structurformeln welche auch immer dem existirenden o-Bromacetophenonoxim entsprechen, so viel folgt jedenfalls aus dem oben beschriebenen Verhalten der o-Halogenacetotoluonoxime, dass die Reaction der Halogenwasserstoffabspaltung nicht eintritt, wenn die Wechselbindung zwischen Ketoximrest und demselben Benzolkern erfolgt ist, welcher das orthoständige Halogenatom gebunden enthält. — Da nach den Untersuchungen von Cathcart und Meyer bei dem o-Brombenzophenonoxim dagegen die Abspaltung des Bromwasserstoffs so überraschend leicht sich vollzieht, so muss man wohl annehmen, dass dabei diejenige Modification dieses zweifellos in zwei Formen zu erwartenden Oximes thätig ist, welche der Form, die man den fettaromatischen Ketoximen zuerkennt, nicht entspricht. — Nach der structurchemischen Auffassung ist das also einfach die Modification, in welcher der Ketoximrest des Brombenzophenons mit dem nicht bromirten Benzolkern in Wechselbindung steht, entsprechend dem folgenden Schema:



;

und wenn man aus dieser Formel auch wohl nicht als selbstverständlich den Grund herausliest, warum gerade die ihr ent-

sprechende Verbindung so leicht Bromwasserstoff abspalten soll, so bietet doch andererseits die Erklärung der Reaction selbst als solcher in keiner Hinsicht die geringste Schwierigkeit, ja veranlasst auch nicht einmal die kleinste Gezwungenheit.

Ganz anders dagegen gestaltet sich die Sache für die Theorie der Stickstoffstereochemie, und ich bin wirklich gespannt darauf, ob, eventuell wie man versuchen wird, einer Lösung der oben angedeuteten Widersprüche näherzutreten.

Freiburg i. Br., im Juni 1892.

Anhang.

Nachdem die vorstehende Abhandlung abgeschlossen und bereits zum Druck abgeschickt war, ist in dem neuesten Heft der Ber. ein Artikel von A. Hantzsch[1]) erschienen, der, da er gegen meine Auffassung der Oxime gerichtet ist, einer kurzen Besprechung bedarf. Dazu benutze ich die mir hier gebotene Form eines Anhanges um so lieber, als diese Entgegnung Hantzsch's in der That nicht einen einzigen neuen Gesichtspunkt zum Vorschein gebracht hat und es sich also nur darum handeln kann, die alten, mehr oder weniger geschickt wiederholten Behauptungen und Redewendungen als solche zu kennzeichnen.

Wenn Hantzsch zunächst von thatsächlichen Irrthümern in meinen Aufsätzen spricht, die er berichtigen will, so reducirt sich das, was er in dieser Hinsicht im Ganzen hat zusammenzubringen vermocht, auf die folgenden vier Punkte:

1. Als Erstes hebt Hantzsch hervor, dass er die Raumformeln der Benzilmonoxime entgegen einer von mir gemachten Bemerkung doch einmal speciell aufgeführt hat: Ich beeile mich zu bestätigen, dass diese Reclamation durchaus richtig ist! Und da es die einzige von allen seinen Behauptungen ist, in der ich Hantzsch Recht geben kann, so constatire ich hiermit ausdrücklich, dass es in meiner ersten Abhandlung[2]) anstatt:

---

[1]) Ber. **25**, 1692.

[2]) Dies. Journ. [2] **44**, 317.

„Hantzsch hat allerdings die Formeln . . . nicht speciell angegeben, da er aber . . ., so folgt für das γ-Monoxim u. s. w.“ heissen muss:

„Hätte Hantzsch auch die Formeln . . . nicht speciell angegeben, so würde doch für das γ-Monoxim . . . folgen u. s. w.“

Wie man sieht, ist diese Berichtigung für die wissenschaftliche Frage selbst absolut ohne jede Bedeutung. Eben darum aber ist es für die ganze Entgegnung Hantzsch's bezeichnend und charakteristisch, dass er gerade dieses sachlich durchaus belanglose und gleichgültige Uebersehen, für das ich ja willfährig Abbitte geleistet habe, unter dem Titel eines „thatsächlichen Irrthums“ und als Erstes allem Anderen voransetzt: Hantzsch hat offenbar selbst das Bewusstsein gehabt, dass er damit nicht nur das gewichtigste, sondern das einzige thatsächliche Material, das er gegen mich vorzubringen im Stande ist, erschöpft hat!

2. Die zweite Bemerkung, mit der mir Hantzsch einen „Irrthum“ vorwerfen will, bezieht sich auf meine Angabe über die Umlagerung der Oxime durch Schwefelsäure: Hantzsch meint, die von ihm empfohlene Einwirkung von Phosphorchlorid und Wasser sei in Wahrheit weitaus einfacher und allgemeiner, „weil Schwefelsäure meist erst beim Erwärmen wirke und deshalb die isomeren Oxime leicht umlagere.“

Herr Hantzsch nimmt sich wohl die Mühe, die von ihm citirte Stelle meiner Abhandlung[1]) noch einmal aufzuschlagen und sich zu überzeugen, dass das, was ich dort über „das Erwärmen mit Schwefelsäure“ als das einfachste und bequemste (nicht aber als allgemeines) Mittel zur Umlagerung gesagt habe, ganz ausdrücklich nur und speciell auf die fettaromatischen Ketoxime bezogen ist. — Da diese fettaromatischen Ketoxime aber nur in einer einzigen Form bekannt sind, und auch von Hantzsch, so viel ich weiss, bis heute noch nicht als in isomere Modificationen überführbar angesehen werden, — so hat, gelinde gesagt, diese Behauptung Hantzsch's überhaupt gar keinen Zusammenhang mit meiner Angabe.

[1]) Dies. Journ. [2] **45**, 386.

3. Als Gegenstand seiner dritten Bemerkung citirt Hantzsch aus meiner ersten Abhandlung[1]) diejenige Stelle, an der ich zum ersten Mal als „hervorragend wichtig“ die Thatsache hervorgehoben habe, dass aus der beständigen Modification der sogenannten Benzilmonoxime bei der weiteren Umsetzung mit Hydroxylamin die am wenigsten beständige Modification der sogenannten Benzildioxime (und umgekehrt) entsteht. — Wenn Hantzsch dazu wörtlich sagt:

> *„weiter beruhen die an verschiedenen Orten angeblich gegen die Stereochemie der Oxime sprechenden Bildungen und Umlagerungen derselben auf dem wiederholt von mir bekämpften und experimentell längst beseitigten Missverständniss, als ob Stabilität und Labilität von Stereoisomeren eine absolute Eigenschaft der betreffenden Moleküle sei, während sie von den äusseren Bedingungen mehr oder minder abhängt, ja sich umzukehren vermag;“*

so ist es eigentlich genügend, diesen Satz, der sich in jeder Hinsicht am besten selbst kritisirt, einfach zum Abdruck gebracht zu haben; denn dass hier nichts weiter als eine allgemeine Redensart vorliegt, die mit der in meinem Citat oben angezogenen Thatsache gar nichts zu thun hat, das vermag selbst der Umstand nicht zu verdecken, dass die Stilistik dieses Satzes recht weit unter dem Niveau steht, unter welches der Sprachgebrauch in einem wissenschaftlichen Journal eigentlich nicht herabsinken dürfte.

Uebrigens ist bekanntlich von V. Meyer und Auwers[2]) gerade betreffs der erwähnten Thatsache ausdrücklich zugegeben:

> „dass sich für dieselbe vorläufig auf Grund der räumlichen Vorstellungen eine Erklärung nicht beibringen lässt.“

4. Als vierter und letzter „thatsächlicher Irrthum,“ den Hantzsch mir gegenüber berichtigen will, findet sich endlich angeführt:

> *„dass meine Discussion[3]) gegenstandlos sei.“*

---

[1]) Dies. Journ. [2] **44**, 317.
[2]) Ber, **24**, 3268.
[3]) Dies. Journ. [2] **45**, 394.

Auch hier wird sich Herr Hantzsch wieder der Mühe unterziehen müssen, noch einmal die citirte Stelle aufzuschlagen: Dann wird er sich überzeugen, dass meine dort geführte Discussion sich ausschliesslich auf die Fähigkeit, „die Oximbildung ganz zu verhindern," beschränkt. Wie dort ausgeführt ist, hat bis heute das Ausbleiben der Oximbildung bei fettaromatischen Ketonen nur dann sicher constatirt werden können, wenn die beiden dem Ketonrest orthoständigen Benzolstellen durch Alkyle besetzt sind; und die von mir aufgeworfene Frage ist die, ob auch andere Substituenten in Orthostellung den gleichen Effekt auszuüben, also die Oximirung ganz zu verhindern, im Stande sein möchten. — Von der Substitution des Benzolkernes in Para-Stellung hängt, soweit heute bekannt ist, die Fähigkeit der Ketone, sich überhaupt zu oximiren, nicht in ähnlicher Weise ab: Wenigstens ist ein directer Zusammenhang in dieser Hinsicht noch von Niemandem nachgewiesen und auch nicht behauptet worden. Inwiefern also die Untersuchungen des Herrn A. Smith[1]), die sich auf die parasubstituirten Benzophenonoxime beziehen, meine Discussion gegenstandslos machen sollen, das wird wohl ebenso wenig, wie ich, irgend ein unbefangen denkender Mensch einzusehen vermögen. — Auch die Behauptung, mit der Hantzsch die Seite 1692 beschliesst, und die wörtlich lautet:

> *„da das, was in der Parareihe besteht, für die Orthoreihe wohl nicht mehr als etwas Neues discutirt zu werden braucht;"*

ist namentlich in diesem Zusammenhang, in dem sie ausgesprochen ist, eine so leichtfertige, gerade den bei den Ketonen so vielfach gemachten Erfahrungen direct ins Gesicht schlagende und so unverantwortliche Aeusserung, dass sie Herr Hantzsch beim späteren Lesen dieser Kritik voraussichtlich auch wieder als „eine ihm zur Last gelegte Absurdität"[2]) wird von sich abschütteln wollen. Freilich wird es dann zur Einschränkung auch dieser Aeusserung wieder zu spät sein, und es wird Herrn Hantzsch, um ähnlichen Eventuali-

[1]) Ber. 24, 4025.
[2]) Vergl. Ber. 25, 1699.

täten zu entgehen, nichts Anderes übrig bleiben, als sich für die Zukunft daran zu gewöhnen, seine Behauptungen und Aeusserungen, bevor er sie als eine Ansicht zu erkennen giebt, einer sorgfältigen und aufmerksamen Ueberlegung und einer gewissenhaften Prüfung zu unterziehen.

In noch höherem Grade gilt das zuletzt Gesagte für die Bemerkung Hantzsch's Seite 1693 oben, welche folgenden Wortlaut hat:

„daher ist auch die Behauptung des Herrn Claus (S. 395) unrichtig", „ich habe aus meinen Beobachtungen" „eine specifische Eigenschaft der Alkyle ableiten wollen."

Ja! Weiss denn Hantzsch wirklich nicht, was er mit seinen Worten sagt? Oder will er gar in Abrede stellen, dass gerade in der Hypothese „von der abstossenden Wirkung, welche die Alkyle auf das Ketoximhydroxyl ausüben sollen," die Annahme einer specifischen Eigenschaft der Alkyle direct ausgesprochen ist?

Damit ist der erste Theil von Hantzsch's Entgegnung, soweit er eine Berichtigung „thatsächlicher Irrthümer" in meinen Aufsätzen hat bringen sollen, wohl genügend in's rechte Licht gesetzt, und es wird nicht nöthig sein, zunächst noch eine weitere Nutzanwendung daran anzuknüpfen.

Im Folgenden ist sodann von Hantzsch an die auch hier wiedergegebene Zusammenstellung der von mir für die fünf Benziloxime abgeleiteten Structurformeln:

Benzilmonoxime:

1. $C_6H_5 . C = N . OH$ / $C_6H_5 . C = O$

2. $C_6H_5 . C{-}NO$ / $C_6H_5 . C{-}OH$.

Benzildioxime:

1. $C_6H_5 . C = NOH$ / $C_6H_5 . C = NOH$

2. $C_6H_5 . C{-}NO$ / $C_6H_5 \cdot C{-}NH(OH)$

3. $C_6H_5 . C{-}NOH$ / $C_6H_5 . C{-}NOH$,

die folgende Bemerkung geknüpft:

„Für die isomeren Oxime der Monoketone können analoge Structurformeln allerdings nicht einmal von Herrn Claus construirt werden."

Die Zumuthung, eine Erklärung, welche allein auf das Vorhandensein zweier direct miteinander zusammenhängender Carbonylgruppen gestützt ist, auf eine Verbindung, die nur eine Carbonylgruppe enthält, auszudehnen, — ist, milde beurtheilt, eine Gedankenlosigkeit. In dem vorliegenden Falle muss dieselbe jedoch selbst unter diesem Gesichtspunkt für Herrn Hantzsch auffallend erscheinen, insofern ich auf denselben Punkt ausdrücklich schon in meiner zweiten[1]) Abhandlung aufmerksam gemacht habe, und Hantzsch diese ja doch gelesen haben muss, da er sich über dieselbe einige Zeilen vorher die Kritik erlaubt hat: „sie habe mit Recht keinen Anlass zu einer nochmaligen Discussion gegeben." — Oder täusche ich mich? und sollte auch diese Kritik wieder nur eine so hingeworfene, nicht weiter überlegte Redensart sein?

Zweifellos verhält es sich so wieder mit der nächsten Bemerkung, die Hantzsch im Anschluss an eine Betrachtung über die Structurformel des Acetophenonoxims in folgende Worte gekleidet hat:

> *„Die Frage, warum denn diese sonderbare Wechselwirkung nicht auch bei den obigen Benziloximen sich geltend mache, welche doch auch die Gruppe $C_6H_5 . CNOH$ enthalten, wird von Herrn Claus nicht aufgeworfen, geschweige denn beantwortet;"*

Man sollte es in der That nicht für möglich halten, dass Jemand, der eine wissenschaftliche Discussion führen will, dabei so unüberlegt und so oberflächlich zu Werke gehen kann, wie es hier Herr Hantzsch in der That fertig gebracht hat. — Hat sich denn Herr Hantzsch wirklich die Structurformeln der Benziloxime, die er doch reproducirt, also wohl im Manuscript wenigstens einmal selbst geschrieben hat, nur so flüchtig angesehen, dass ihm sogar entgehen konnte, dass nicht mehr in allen fünfen die zur Wechselbindung mit dem Benzolkern fähige Gruppe: C=NOH (mit doppelter Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff) vorhanden ist? dass dieses vielmehr nur für die beiden mit 1 und 1 bezeichneten Verbindungen gilt, — dass aber in diesen beiden der Wechselaustausch in der Bindung zwischen Benzolkern und Ketoximrest jedes Mal nur in eindeutiger Weise stattfinden kann und also gar nicht im Stande ist, zur

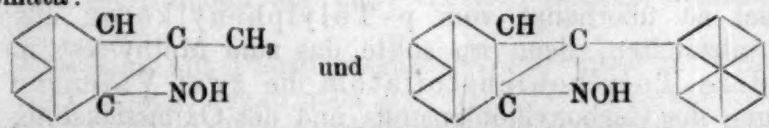
[1]) Dies. Journ. [2] **45**, 2.

Ableitung von Isomerieerscheinungen Veranlassung zu werden?

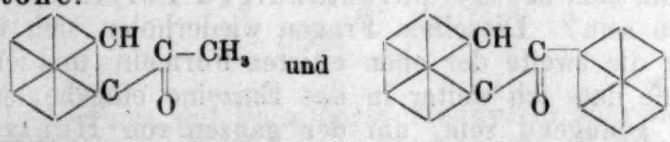
Welchen Werth das absprechende Urtheil, dessen sich Hantzsch über meine Ansichten trotz seiner so ausserordentlich mangelhaften Kenntniss derselben befleissigt, unter diesen Umständen haben kann, wird keiner besonderen Ausführung bedürfen: Sobald dasselbe eben einmal das Gebiet allgemeiner Redensarten überschreitet und auf eine sachliche Besprechung einzugehen versucht, dann ergeht es ihm, wie in den zuletzt charakterisirten Fällen.

Was Hantzsch's Bemerkungen über die Oxime der Monoketone anbetrifft, so wird man darüber, wie weit dieselben mit einer richtigen Information über meine Auffassung zusammenhängen, genügenden Aufschluss erhalten, wenn man zunächst die Formulirung näher in's Auge fasst, welche Hantzsch als den Ausdruck meiner Anschauung seinen Betrachtungen zu Grunde legt.

Von den Formeln, so wie sie in den Berichten[1]) gedruckt sind, sind die zwei (S. 1693) für die Oxime des Acetophenons und des Benzophenons gegebenen Structurschemata:



richtig nur, wenn man zu ihrer Ableitung die folgende, nicht so ganz selbstverständliche Schreibweise für die Structur der Ketone:



---

[1]) Bei dieser Gelegenheit dürfte es am Platze sein, auf die primitive, ja geradezu barbarische Ausführung dieser Formeln in den „Berichten der deutschen chem. Gesellschaft" hinzuweisen. — Dass es sich hier im besonderen um die Claus'sche Centralformel des Benzols handelt, und dass diese vielleicht der für den Druck der Berichte in Berlin maassgebenden Richtung nicht angehört, kann dabei nicht in Betracht kommen: Im Gegentheil sollte man es wahrer Wissenschaftlichkeit entsprechend erachten, gerade der gegnerischen Ansicht gegenüber Alles aufzubieten, um derselben volle Klarheit zu verschaffen. Indessen wird es nun auch für die centrale Benzolformel anders werden, denn nach der neuesten Arbeit von Ad. Baeyer über diesen Gegenstand wird auch die Redaction der Berichte für eine genügende Wiedergabe der Diagonalformel Sorge tragen müssen.

voraussetzt, d. h. wenn man die in dem Viereck C_3N durch die Diagonale bezeichnete Bindung als die ursprüngliche Bindung des Ketoncarbonyls mit dem links geschriebenen Benzolkern voraussetzt. Ob Hantzsch von dieser Voraussetzung ausgegangen ist, lässt sich für die ersten vier Formeln (S. 1693 und 1694) aus naheliegenden Gründen nicht entscheiden. Die beiden letzten Formeln aber, die Hantzsch S. 1695 vorgeführt hat und mit denen er meine Structurformeln für die beiden Oxime des (?) Tolylphenylketons gemeint haben will, verdanken jedenfalls einer solchen Oberflächlichkeit ihre Entstehung, dass man in ihnen wohl überhaupt nach einer überlegten Voraussetzung nicht suchen darf.

Zunächst tritt die Frage entgegen: soll hier vom p-Tolylphenylketon oder vom m-Tolylphenylketon die Rede sein? — Sieht man sich die Formeln selbst, wie sie in den Berichten gedruckt stehen:

genauer an, so drückt die zweite Formel zweifellos eine p-Tolylverbindung aus, während die erste der beiden Formeln unter der oben erwähnten Voraussetzung nur ein Derivat des m-Tolylphenylketons bezeichnen kann. Aber die erste Formel ist überhaupt vom p-Tolylphenylketon aus gar nicht abzuleiten, denn wo sollte das zum Methylrest metaständige Tolylkohlenstoffatom die zwei Valenzen zur Bindung des Carbonylkohlenstoffs und des Oximstickstoffs hernehmen? resp. wo sollte das mit ihm verbundene Wasserstoffatom hinkommen? Was sollte ausserdem aus der vierten Valenz des zum Methyl paraständigen Tolylkohlenstoffs geworden sein? Dieselben Fragen wiederholen sich übrigens auch für die zweite der oben citirten Formeln; und ich denke, auch ohne dass ich weiter in das Einzelne eingehe, wird das Gesagte genügend sein, um der ganzen von Hantzsch befolgten Methode, Anderer Ansichten zu kritisiren, ihre Signatur aufzudrücken.

Wenn ich hiermit für diesmal abbreche und es heute unterlasse, die ganze Abhandlung Hantzsch's ebenso, wie es im Vorstehenden mit den ersten zwei Seiten geschehen ist, Satz für Satz zu beleuchten, so will ich damit aber doch nicht unter allen Umständen und für immer darauf verzichtet haben; vielmehr behalte ich mir vor, für den Fall, dass Hantzsch sich in ähnlicher Weise wieder gehen lassen sollte, auch auf den letzten Theil dieser seiner Abhandlung mit allen Consequenzen zurückzukommen.

Freiburg i. B., 18. Juni 1892.

Zur Frage nach der Entstehung des Phenylenoxyds;

von

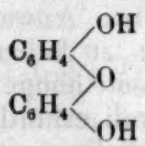
Wilhelm Vaubel.

Das Phenylenoxyd C_6H_4O ist von Märker[1]) aus Salicylosalicylsäure $O(C_6H_4COOH)_2$ durch trockene Destillation in Form von seideglänzenden Nadeln mit dem Schmelzp. 103° erhalten worden. Goldschmidt[2]), welcher die Versuche Märker's wiederholte, fand in den Destillationsprodukten der Salicylosalicylsäure niemals Phenylenoxyd, sondern erhielt Phenol, Salicylsäure und o-Benzophenonoxyd $CO\langle{}^{C_6H_4}_{C_6H_4}\rangle O$. Dieselben Körper wurden auch von mir bei verschiedenen Destillationen der Salicylosalicylsäure erhalten und zwar in überwiegender Menge das o-Benzophenonoxyd, sodass es den Anschein hat, als ob das Phenylenoxyd nur unter gewissen, von Märker nicht angegebenen Umständen dargestellt werden könnte, oder dass ein Irrthum vorliege.

Es wurde nun versucht, das Phenylenoxyd auf andere Weise zu gewinnen.

Ortho-, Meta- und Paradibrombenzol, mit Zinkoxyd während 12 Stunden auf 200° erhitzt, ergaben negative Resultate.

Resorcin, mit Phosphorsäureanhydrid während 3 Stunden auf 300° erhitzt, ergab statt des erhofften Phenylenoxyds den schon auf andere Weise erhaltenen Resorcinäther



Hydrochinon, mit Phosphorsäureanhydrid während 3 Stunden auf 300° erhitzt, lieferte eine schwarze Masse, aus der ebenfalls kein Phenylenoxyd isolirt werden konnte.

Andere schon vorbereitete Versuche zur Darstellung des Phenylenoxyds konnten leider nicht vollendet werden, da inzwischen mein Uebertritt in die Technik erfolgte. Es erübrigt nur noch, Einiges darüber mitzutheilen, weshalb die Darstellung des Phenylenoxyds eine so interessante ist.

Nach dem Kekulé'schen Benzolschema könnte, wenn überhaupt eine derartige Verbindung hinreichend beständig ist, nur ein Phenylenoxyd existenzfähig sein, nämlich das

[1]) Ann. Chem. **124**, 249.
[2]) JB. **1883**, S. 1137.

dem 1. 2. Dioxybenzol entsprechende, dessen Anhydrid es vorstellen würde.

Nach der von mir in diesem Journal näher erläuterten Benzolconfiguration ist nur das dem Resorcin entsprechende Phenylenoxyd wahrscheinlich, denn nur die in Metastellung befindlichen Kohlenstoffatome sind so benachbart, dass sie durch ein Sauerstoffatom verbunden werden können. Lässt sich also aus dem Brenzkatechin das betreffende Phenylenoxyd darstellen, so müsste die von mir gegebene Configuration des Benzolkerns in entsprechender Weise umgeändert werden. Dagegen ist nach dem Kekulé'schen Schema ein dem Resorcin entsprechendes Phenylenoxyd unmöglich.

An diese Betrachtungen anknüpfend, sei mir gestattet, einiges anzuführen, was für die Darstellung des Phenylenoxyds und vielleicht auch hinsichtlich der Configuration des Benzolkerns von gewisser Bedeutung sein könnte.

In Betreff der aus den Monohalogenphenolen und Aetzkali erhaltenen Körper herrschten früher grosse Meinungsverschiedenheiten, die theils dadurch hervorgerufen wurden, dass man sich nicht klar war, ob eine Ortho- oder Meta-, oder Paraverbindung vorlag. So findet man in den älteren Angaben fast immer Resorcin unter den erhaltenen Produkten aufgeführt. Erst in neuerer Zeit ist diese Sache zum Theil aufgeklärt, und man weiss jetzt durch Versuche von Nölting und Stricker[1]), dass p-Jodphenol unter dem Einflusse schmelzenden Kalis bei höherer Temperatur neben Hydrochinon Resorcin liefert. Für o-Jodphenol konnten sie keine Resorcinbildung beobachten. Schall[2]) glaubt die Bildung von Resorcin aus o-Jodphenol bei Anwendung einer Temperatur von über 200° nachgewiesen zu haben. Hinsichtlich der Chlor- und Bromphenole dürfte noch einige Unklarheit in Betreff der aus der Reaction mit Aetzkali erhältlichen Produkte vorhanden sein; jedenfalls wird aber häufig angegeben, dass sich Resorcin unter den erhaltenen Körpern gefunden hat.

Diese Thatsache der Bildung von Resorcin aus den para-, resp. ortho-Halogenphenolen lässt sich durch das Kekulé'sche Schema nicht erklären, wobei besonders die auffällige Erscheinung hervorzuheben ist, dass gerade das meta-Dioxybenzol so bevorzugt ist, indem es allein als Nebenprodukt neben dem zu erwartenden Dioxybenzol auftritt. Dagegen findet sich keins der anderen als Nebenprodukt im entsprechenden Falle.

Eine Erklärung dieser Thatsache nach der von mir gegebenen Benzolconfiguration dürfte kaum auf Schwierigkeiten stossen. Bei niederer Temperatur findet ein einfacher Ersatz

[1]) Ber. **20**, 3019. [2]) Das. **16**, 1897.

des Halogens durch die Hydroxylgruppe des Kaliumhydroxyds statt, und es bildet sich ausschliesslich das entsprechende Dioxybenzol.

Bei höherer Temperatur wird dagegen erst Bromwasserstoff abgespalten. Dies kann nur dadurch geschehen, dass sich das Bromatom und die Hydroxylgruppe nahe genug kommen. Unter dem Einflusse der Hitze und zugleich dem des Kalihydrates findet die Bildung von Metasubstitutionsprodukten aus den Ortho- und Paraverbindungen statt. In welcher Weise man sich den Uebergang in die bevorzugte Metastellung denken könnte, sei im Folgenden kurz ausgeführt. Eine Drehung des an das Halogenatom gebundenen und zu den hydroxylirten in Ortho- oder Parastellung befindlichen Kohlenstoffatoms um die Randkante der Basis der Benzolconfiguration als Achse genügte, um die Substituenten so nahe an einander zu bringen, dass ein Platzwechsel zwischen Halogenatom und einem zum Hydroxyl in Metastellung befindlichen Wasserstoffatom stattfinden kann. Alsdann kehrt das aus seiner Ruhelage entfernte Kohlenstoffatom wieder in dieselbe zurück. Wir haben an Stelle der vorher vorhandenen Ortho- oder Paraverbindung ein Metaderivat erhalten.

Darauf folgt die Abspaltung der Bromwasserstoffsäure; als Zwischenprodukt entsteht vielleicht 1.3.Phenylenoxyd, das dann unter dem Einflusse des aus der Umsetzung der Bromwasserstoffsäure mit Kalihydrat frei werdenden Wassers in Resorcin übergeht.

Herrn C. Willgerodt zur Antwort;

von

F. Kehrmann.

Eine soeben erschienene Veröffentlichung[1]) des Hrn. Willgerodt, betitelt „Zur »Beurtheilung« der Bearbeitung des Dinitrosoazobenzols von F. Kehrmann und J. Messinger", giebt mir willkommene Veranlassung, einmal darauf hinzuweisen, wohin das immer mehr um sich greifende Monopolisiren wissenschaftlicher Arbeitsgebiete führen kann und bereits geführt hat.

Herr Willgerodt versucht es, mich öffentlich als denjenigen hinzustellen, der die Früchte fremder Arbeit erntet; er betrachtet es als „Eingriff in seine Arbeit", wenn durch einen andern Forscher von ihm veröffentlichte Forschungsresultate oder Speculationen theoretischer Natur als unrichtig.

[1]) Dies. Journ. [2] 45, 554.

resp. unbegründet nachgewiesen werden; er nimmt keinen Anstand, ohne jede sachliche Kritik Publicationen von dritter Seite als Beweise dafür hinzustellen, dass ich mich „in bekannter unberufener Weise“, wie er sich ausdrückt, mit den Resultaten fremder Forscher beschäftige, und das alles deshalb, weil ich, wie mir jeder unbefangene Beurtheiler zugestehen wird, in rein sachlicher Form eine von ihm vertretene Auffassung einer Klasse chemischer Verbindungen als unrichtig nachgewiesen habe. Dahin sind wir also gekommen.

Derartigen Erscheinungen gegenüber ist es aber, glaube ich, an der Zeit, entschieden Stellung zu nehmen und Farbe zu bekennen, damit in Zukunft solche, in jeder Hinsicht ungerechtfertigte Unterstellungen keinen Schaden mehr anrichten können.

Ich selbst, und ich glaube noch sehr viele meiner Fachgenossen sind der Meinung, dass es jedem ernsthaften Mitarbeiter an der Weiterentwicklung unserer Wissenschaft unbenommen sein muss, zu jeder Zeit durch Fachgenossen veröffentlichte Forschungsresultate zu controlliren, und falls sich Irrthümer oder unhaltbare Anschauungen herausstellen sollten, seine abweichenden Erfahrungen oder Ansichten zu veröffentlichen und zur Discussion zu stellen.

Ich gehe aber noch weiter, indem ich sage: Jeder Fachgenosse hat nicht nur das Recht, sondern sogar die Pflicht nach seiner Ansicht unrichtige Meinungen zu bekämpfen, wenn solche Anschauungen den Fortschritt der Wissenschaft zu hemmen und der sachlichen Begründung entbehrende Discussionen hervorzurufen drohen.

Nach dieser Klarlegung meines Standpunktes gehe ich dazu über, die Einzelheiten der Willgerodt'schen Veröffentlichung zu beleuchten.

Damit auch nicht die Spur des Anscheins hinterbleibe, als ob ich Herrn Willgerodt in irgend einer Hinsicht Recht gebe, sollen seine Aeusserungen Punkt für Punkt einer näheren Prüfung unterzogen werden. Hr. Willgerodt beginnt seinen Aufsatz mit folgenden Worten:

> „In bekannter, unberufener Weise hat sich Hr. Kehrmann nunmehr im Verein mit Hrn. Messinger ohne mein Wissen und ohne meine Einwilligung mit der Reduction des Dinitrosoazobenzols beschäftigt, um die Constitution meiner Nitrosoverbindungen festzustellen, und so die Frucht meines jahrelangen Arbeitens auf diesem Gebiete, die der Reife nahe ist, zu ernten.“

Diese Worte enthalten, abgesehen von ihrer sich selbst charakterisirenden Tendenz, eine solche Fülle von unbewiesenen und

unbeweisbaren Behauptungen und schiefen Auffassungen, dass ich fast an jedes Wort eine Bemerkung zu knüpfen habe:

ad I. „In »bekannter« »unberufener« Weise.“ Die vollkommene Haltlosigkeit dieser Behauptung muss Jedem einleuchten, der nicht nur die von Willgerodt zum Beweise angezogenen Abhandlungen von Witt[1]), Ostermayer[2]) und Claus[3]) sondern auch meine Antworten darauf[4]) gelesen hat, auf welche letztere ich daher einfach verweisen kann.

ad II. „ohne mein Wissen und ohne meine Einwilligung“. Diese Worte erledigen sich durch einen Hinweis auf meine eingangs präcisirte Stellung zu der Frage gleichzeitigen Bearbeitens desselben Themas durch verschiedene Beobachter.

ad III. „und so die Frucht meines jahrelangen Arbeitens auf diesem Gebiete, die der Reife nahe ist, zu ernten.“

Herr Willgerodt gesteht hier selbst, dass er zu dieser Ernte trotz jahrelanger Bemühungen nicht gekommen ist.

Herr Willgerodt fährt nun fort: „Herr Kehrmann kennt meine Arbeiten schon von Freiburg aus; derselbe wusste, dass ich mir die weitere Bearbeitung des Nitro-Nitrosoazobenzols und des Dinitrosoazobenzols vorbehalten habe.“

Dieser Vorbehalt[5]) ist schon 3 Jahre alt, und Hr. Willgerodt hat sich seitdem ununterbrochen mit den vermeintlichen Nitrosokörpern befasst, ohne deren wahre Natur zu erkennen. Ich würde zweifelsohne die interessanten Arbeiten Willgerodt's auch kennen, wenn ich nicht in Freiburg gewesen wäre, da er sie ja veröffentlicht hat, und da diese sogenannten Nitrosoazokörper wegen ihrer auffallenden, von den Oximen so verschiedenen Eigenschaften mein Interesse schon lange erregt haben. Seine vor ganz kurzer Zeit[6]) ausgesprochene Bitte, ihm sein Arbeitsfeld noch einige Zeit zu überlassen, ist mir übrigens bei Abfassung meiner Veröffentlichung noch nicht bekannt gewesen.

Den folgenden Passus in Willgerodt's Abhandlung kann ich füglich übergehen, muss mir aber gestatten, die daran anschliessende Auslassung etwas näher zu charakterisiren.

Herr Willgerodt sagt nämlich Seite 555 oben:

„Da nun Kehrmann die eine der von mir gegebenen Formeln acceptirt, so ist es eine starke Anmassung von ihm, zu behaupten, meine Auffassung der sogenannten Dinitroso-Verbindungen sei unrichtig, während die seinige die richtige sei.“

---

[1]) Ber. **24**, 1511.
[2]) Dies. Journ. [2] **37**, 213.
[3]) Das. **43**, 348.
[4]) Ber. **24**, 1799. — Dies. Journ. [2] **37**, 359. — Ber. **25**, 1662.
[5]) Dies. Journ. [2] **40**, 255.
[6]) Das. **45**, 152.

Aus der Lectüre von Willgerodt's Veröffentlichungen geht unzweideutig hervor, dass er seine Körper für „wahre Nitroso-Verbindungen" hält. Trotzdem wären Messinger und ich nicht zur Publication unserer Erfahrungen geschritten, wenn nicht diese unrichtige Auffassung von Hrn. Claus[1]) sogar in einer polemischen Abhandlung als Argument gegenüber Victor Meyer benutzt worden wäre, um zu beweisen, „dass Nitroso-Verbindungen nicht nur existiren, sondern sogar als recht beständige Verbindungen erscheinen."

Dieser Hinweis des Hrn. Claus beweist besser als irgend etwas sonst, dass Willgerodt's Veröffentlichungen seitens anderer Chemiker ebenso verstanden worden sind, wie von mir und Messinger.[2]) Die zuletzt citirte Auslassung des Herrn Willgerodt hätte nur dann eine Berechtigung, wenn wir in unserer Veröffentlichung nicht selbst darauf hingewiesen hätten, dass die von uns zum ersten Male bewiesene Formel bereits von Willgerodt in Betracht gezogen worden war, aber später nachweislich zu Gunsten der Nitroso-Formel fallen gelassen wurde.

Wir haben nur behauptet und zwar mit vollem Recht, dass Herrn Willgerodt's Auffassung seiner Körper als Nitrosoderivate falsch sei. Von einer Anmassung unsererseits, wie er meint, kann daher gar keine Rede sein.

Die weiteren Ausführungen von Willgerodt, gelegentlich deren er uns unter Anderem irrthümlich Mangel an Logik nachsagt, zeigen deutlich, dass er das Wesentliche unseres Beweises gar nicht bemerkt hat. Die „reducirende Macht der Hydrazine" hat mit unserer Beweisführung gar nichts zu schaffen, ebenso wenig die Fähigkeit der o-Amidoazokörper, durch Oxydation in Triazolderivate überzugehen. Wir sind allerdings der Meinung, dass durch unsere Arbeit die Natur des Dinitrosoazobenzols endgültig festgestellt ist, überlassen es aber gern Herrn Willgerodt, diesen Beweis durch andere zu vermehren.

Zum Schlusse bemerken wir ein für alle Mal, dass wir auf derartige persönliche Angriffe, wie wir ihn heute zurückgewiesen haben, in Zukunft nicht mehr antworten werden.

Aachen, im Juni 1892. Anorganisches Laboratorium der königl. Technischen Hochschule.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **45**, 15.
[2]) Beilstein, 2. Aufl.

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. F. Flawitzky zu Kasan.

3. Ueber den Zusammenhang zwischen den Formen der Sauerstoff- und Wasserstoffverbindungen der Elemente;

von

Flawian Flawitzky.

Die Lehre von den Formen der chemischen Verbindungen findet ihre Formulirung in der Theorie der Werthigkeit, deren Thesen in Bezug auf die ersten vier Gruppen des periodischen Systems der Elemente sehr einfach und folgerichtig sind. Nimmt man als Einheit der Werthigkeit die Fähigkeit der elementaren Atome zur Bindung oder Ersetzung eines Wasserstoffatoms oder äquivalenter Atome anderer Elemente oder zusammengesetzter Gruppen an, so erlangt man die Möglichkeit, in den ersten vier Gruppen die Verbindungsformen der Elemente ableiten zu können, wenn man jede Gruppe in der ihr zukommenden Reihenfolge auf die folgenden vier Typen bezieht:

$$\overset{I}{R_2}O,\quad \overset{II}{R}O,\quad \overset{III}{R_2}O_3,\quad \overset{IV}{R}O_2.$$

Durch diese Typen der Sauerstoffverbindungen lassen sich alle möglichen Atomverhältnisse der Elemente der ersten vier Gruppen in ihren wichtigsten Formen, d. h. in den Salzen, zum Ausdruck bringen, da nicht nur die Amphidsalze, sondern auch die Haloidsalze und andere Verbindungen sich auf diese 4 Typen zurückführen lassen.

Von der vierten Gruppe angefangen, erschienen neben den Sauerstoffverbindungen die nicht weniger wichtigen Wasserstoffverbindungen, welche sowohl in ihrem Typus, als auch in ihrem chemischen Verhalten scharf hervortretende Eigenschaften besitzen. Der Typus der vierten Gruppe lässt sich in gleicher Weise auch bei den Wasserstoffverbindungen anwenden, deren Repräsentanten beim Kohlenstoff und Silicium die Zusammensetzung: $\overset{IV}{R}H_4$ besitzen.

Ganz anders verhält sich die Sache in den folgenden drei

Gruppen; denn während die Werthigkeit der Elemente in den höheren Sauerstoffverbindungen regelmässig von 5 bis 7 steigt:

$$\overset{V}{R_2O_5},\quad \overset{VI}{RO_3},\quad \overset{VII}{R_2O_7},$$

nimmt sie bei den Wasserstoffverbindungen von 3 bis 1 ab:

$$\overset{III}{RH_3},\quad \overset{II}{RH_2},\quad \overset{I}{RH}.$$

Auf Grund dieses Verhaltens wird für die drei Metalloidgruppen der Elemente eine verschiedene Werthigkeit angenommen: eine nach den Wasserstoff, die andere nach den Sauerstoffverbindungen. Diese zweierlei Werthigkeit entspricht offenbar dem verschiedenen Verhalten der Metalloide[1]), da die Wasserstoffformen den Metallverbindungen der Metalloide und die Sauerstoffformen den Schwefel- und Halogenverbindungen entsprechen. Die Formen der Halogenverbindungen der Metalloide müssen mit den Formen der Verbindungen des Sauerstoffs zusammengestellt werden, nicht des Wasserstoffs, wie dies allgemein angenommen wird, denn es existiren Pentahalogenverbindungen in der Gruppe der Elemente des Stickstoffs mit Phosphor, Arsen und Antimon. Diese Verbindungen lassen sich durch den drei Wasserstoffatome enthaltenden Typus nicht erklären, wenn sie nicht als Molekularverbindungen betrachtet werden, wozu gegenwärtig durchaus kein Grund vorhanden ist, nach Feststellung des Typus der fünfwerthigen Sauerstoffverbindungen, mit welchen die Halogenverbindungen durch die gegenseitige Ersetzung der Chloratome und Wasserreste oder Hydroxyle im innigsten genetischen Zusammenhange stehen. Ausserdem entspricht die metaleptische Substitution des Wasserstoffs durch die Halogene vollkommen der Oxydationsreaction der Wasserstoffverbindungen. Wie die Sauerstoffatome, indem sie sich mit den Wasserstoffatomen verbinden und Wasserreste bilden, die Bindung der Wasserstoffatome ersetzen:

$$\overset{n}{R}H' \ldots + O'' = \overset{n}{R}(OH)' \ldots,$$

---

[1]) Metalloide nenne ich die 14 Elemente: F, Cl, Br, J, O, S, Se, Te, N, P, As, Sb, C, Si, deren Wasserstoffverbindungen in Gasform zu existiren fähig sind.

ebenso müssen auch die Chloratome, z. B. beim Chloriren, folgendermassen reagiren:

$$\overset{n}{R}H' \ldots + Cl_2 = R(Cl_2H)' \ldots,$$

aber aus der Gruppe $(Cl_2H)'$ scheidet sich in Ermangelung einer Bindung HCl aus, und es erfolgt einfache Substitution $\overset{n}{R}Cl' \ldots$

Die Annahme, dass die Formen der Halogenverbindungen der Metalloide denen der Sauerstoffverbindungen gleich sind, ermöglicht, die zweierlei Werthigkeit der Metalloide durch ihr verschiedenes Verhalten zu erklären und zwar einerseits zu den metallischen Elementen, die den entgegengesetzten chemischen Charakter besitzen, und andererseits zu den Elementen von ähnlichem Charakter, d. h. zu einander. Wie natürlich dieser Unterschied der beiden Arten von Werthigkeit auch erscheinen mag, so ist dennoch der zwischen beiden stehende Zusammenhang, der sich dadurch offenbart, dass die Summe der Werthigkeit nach den Sauerstoff- und den Wasserstoffverbindungen immer gleich 8 ist, deutlich zu erkennen. Ausserdem erweist sich die Anzahl der Wasserstoffatome in den Wasserstoffverbindungen und in den beständigen Hydratformen der Sauerstoffverbindungen, d. h. in den Säuren, in den meisten Fällen als die gleiche, infolge dessen die höheren Säuren ihrer Zusammensetzung nach gleichsam als oxydirte Wasserstoffverbindungen, die vier Sauerstoffatome addirt haben, erscheinen:

$$RH_3O_4, \quad RH_2O_4, \quad RHO_4.$$

Dieser Zusammenhang zwischen den Formen der Wasserstoffverbindungen der Metalloide lässt vermuthen, dass der zweierlei Werthigkeit eine allgemeine Ursache zu Grunde liegen muss, welche auch diesen Unterschied selbst erklären wird. Die Aufdeckung des inneren Zusammenhanges der beiden Arten von Werthigkeit bildet den Gegenstand der vorliegenden Abhandlung.

Zum Ausgangspunkte meiner weiteren Folgerungen wähle ich einen Repräsentanten der vierten Gruppe der Elemente, nämlich den Kohlenstoff, als ein Element, das in jeder Beziehung am vollständigsten untersucht ist, dank seiner Rolle in der organischen Chemie. Sodann stellt der Kohlenstoff in

seinen Verbindungen den complicirtesten aller Typen dar, welche den ersten vier Gruppen des periodischen Systems der Elemente entsprechen und systematisch bei allen Verbindungen desselben durchgeführt sind. Wenn dazu in Betracht gezogen wird, dass der Kohlenstoff, zugleich mit dem Silicium, ein Element darstellt, bei welchem die stabilen Wasserstoffverbindungen, die ihrem Typus nach den Sauerstoffverbindungen gleich sind, beginnen, so erscheint die Wahl der Kohlenstoffverbindungen zum Ausgangspunkt unvermeidlich, sowohl im Sinne des Ueberganges von weniger complicirten zur complicirteren (von der fünften Gruppe an stösst man auf complicirtere Formeln als beim Kohlenstoff) als auch im Sinne des continuirlichen Ueberganges von Bekanntem, gut Erforschtem zu Unbekanntem, das noch zu erforschen ist.

In der organischen Chemie sind die typischen Formen der Verbindungen des Kohlenstoffs mit Sauerstoff und Wasserstoff durch die constante Werthigkeit und auch genetisch mit einander verbunden, da jedes Wasserstoffatom durch Halogenatom und jedes Halogenatom durch den Wasserrest oder das Hydroxyläquivalent ersetzt werden kann. Die Hydroxylverbindungen führen, indem sie die Elemente des Wassers verlieren, consequent zu den Anhydridverbindungen, deren Zusammenhang mit den ursprünglichen Verbindungen sowohl durch ihre Bildungsweise, als auch dadurch bestimmt wird, dass sie durch entsprechende Addition mit Wasser wieder in die ursprünglichen Formen übergehen. Zur Veranschaulichung stelle ich hier alle der Theorie der Werthigkeit nach möglichen Verbindungen des Kohlenstoffs zusammen. Entsprechend der äquivalenten Substitution des Wasserrestes durch Wasserstoffatome ergeben sie folgende Grundformen:

$$\overset{1}{C}(OH)_4 \quad \overset{2}{C}H(OH)_3 \quad \overset{3}{C}H_2(OH)_2 \quad \overset{4}{C}H_3(OH) \quad \overset{5}{C}H_4.$$

Obgleich von diesen 5 Verbindungsformen, welche der Theorie der Werthigkeit und der äquivalenten Substitution nach möglich sind, als wirklich existirend nur die beiden letzteren, Methylalkohol und Methan, bekannt sind, so wird trotzdem die Nothwendigkeit der Annahme aller 5 Formen durch die entsprechenden Ester gerechtfertigt, welche sich beständiger als die Hydroxylderivate erweisen.

Aus diesen Grundformen leiten sich durch Ausscheiden der Elemente einer Wassermolekel die folgenden Anhydridformen ab:

$$\overset{6}{C}(OH)_2O \quad CH(\overset{7}{O}H)O \quad \overset{8}{C}H_2O$$

$$\overset{9}{C}(OH)_2]'' \quad CH(\overset{10}{O}H)]'' \quad \overset{11}{C}H_2]''.$$

Ihrer Bildung entsprechend, müssen dieselben als erste Anhydride bezeichnet werden. Von diesen 6 Formen der ersten Anhydride stellt die sechste den Typus der Kohlensäure dar, die siebente den der Ameisensäure und die achte den Aldehyd der letzten. Alle drei ungesättigte Formen, die neunte, zehnte und elfte sind im freien Zustande unbekannt, obgleich die letzte, die elfte, Methylen genannt wird. Einige der Formen der ersten Anhydride, welche die Elemente des Wassers enthalten, können noch eine weitere Ausscheidung von Wasser erleiden und folglich zweite Anhydride bilden, deren Zusammensetzung die folgende ist:

$$\overset{12}{C}O_2 \quad \overset{13}{C}O]''.$$

Diese beiden Verbindungen entsprechen vollständig der Vorstellung, nach welcher sie als zweite Anhydride betrachtet werden. Eine nähere Betrachtung des Kohlensäureanhydrids wäre natürlich überflüssig; was aber das Kohlenoxyd anbetrifft, so wird der Zusammenhang desselben mit der Grundform dadurch vollkommen gerechtfertigt, dass es sich mit den ätzenden Alkalien zu ameisensauren Salzen verbinden kann, welche zweifellos Derivate des ersten Anhydrides einer der Grundformen, nämlich der zweiten, sind. An dieser Stelle halte ich es für angemessen zu bemerken, dass auf Grund der angeführten Zusammenstellung der Formen der Kohlenstoffverbindungen das Kohlenoxyd CO und das Methylen CH_2, trotzdem sie ihrer Werthigkeit nach vollständige Analoga sind, als Anhydridformen verschiedener Ordnung erscheinen: CH_2 gehört zu den ersten, CO zu den zweiten Anhydriden.

Aus der Betrachtung der eben abgeleiteten Verbindungsformen des Kohlenstoffs ergiebt sich sofort die Möglichkeit der Existenz von mehr als der Hälfte der Formen, von dreizehn sieben, welche im freien Zustande unbekannt sind. Diese

Wechselbeziehungen der theoretisch möglichen Formen der Kohlenstoffverbindungen müssen einem allgemeinen Gesetze entsprechen, das die Verbindungsformen aller übrigen Metalloide in Zusammenhang bringt.

Auf Grund dieses wollen wir nun die soeben auseinandergesetzte Betrachtung mit den Elementen der folgenden drei Gruppen des periodischen Systems anstellen. Der grösseren Werthigkeit dieser Elemente entsprechend können wir natürlich a priori voraussetzen, dass wir einerseits eine unvergleichlich grössere Mannigfaltigkeit in den möglichen Verbindungsformen und andererseits eine grössere Anzahl von im freien Zustande unbekannten Formen treffen werden, und zwar letzteres nicht nur in Folge der geringen Beständigkeit, sondern ausserdem auch in Folge des unvergleichlich geringeren Erforschtseins dieser Formen, im Vergleich mit denen des Kohlenstoffs.

Wenn wir das soeben Auseinandergesetzte zur Ableitung der Verbindungsformen der übrigen Gruppen anwenden, indem wir der Reihe nach, entsprechend der Werthigkeit, zu den complicirteren Verbindungen übergehen, so erhalten wir zunächst für die fünfwerthigen Elemente die folgenden Grundformen:

$$\overset{1}{R}(OH)_5 \quad R\overset{2}{H}(OH)_4 \quad RH_2\overset{3}{(}OH)_3 \quad RH_3\overset{4}{(}OH)_2 \quad RH_4\overset{5}{(}OH) \quad \overset{6}{R}H_5$$

Durch Ausscheiden einer Molekel Wasser ergeben sich aus diesen Formen die ersten Anhydride:

$$\overset{7}{R}(OH)_3O \quad R\overset{8}{H}(OH)_2O \quad RH_2\overset{9}{(}OH)O \quad R\overset{10}{H}_3O$$
$$\overset{11}{R}(OH)_3]'' \quad RH(\overset{12}{O}H_2)]'' \quad RH_2\overset{13}{(}OH)]'' \quad \overset{14}{R}H_3]''.$$

Diese ersten Anhydride müssen durch Verlust eines Wassermolekels, und die Grundformen folglich durch Ausscheiden von zwei Mol. Wasser, die zweiten Anhydride bilden:

$$R\overset{15}{(}OH)O_2 \quad R\overset{16}{H}O_2$$
$$\overset{17}{R}(OH)O]'' \quad R\overset{18}{H}O]''$$
$$\overset{19}{R}(OH)]^{IV} \quad \overset{20}{R}H]^{IV}.$$

Von diesen theoretisch abgeleiteten 20 Formen sind nur sehr wenige bekannt, trotzdem kann aber die Zusammen-

stellung der bekannten mit den im freien Zustande unbekannten Formen die Ueberzeugung gewähren, dass die Anwendung der Lehre von der constanten Werthigkeit auf die fünfwerthigen Elemente ebenso gerechtfertigt ist, wie in Bezug auf den Kohlenstoff. Zunächst wollen wir diese Formen nur auf die Verbindungen des Stickstoffs und Phosphors anwenden, da diese zu den am meisten erforschten Elementen gehören. Wie der Kohlenstoff, so zeigen auch der Stickstoff und der Phosphor die Eigenheit, dass die grösste Anzahl von beständigen Formen nicht unter den Grundformen, sondern unter den Anhydriden angetroffen wird. Beim Stickstoff erscheinen als die beständigsten Säuren diejenigen, welche den Formen der zweiten Anhydride entsprechen, z. B. die Salpetersäure $N(OH)O_2$ (die 15. Form) und die salpetrige Säure $N(OH)O$ (die 17. Form). Für die Salpetersäure müssen auch höhere Hydrate angenommen werden, unter denen wir die Verbindung $HNO_3 + 2H_2O$ treffen, welche der Grundform $N(OH)_5$ entspricht; letztere erscheint als Typus, nach dem auch einige Hydratsalze zusammengesetzt sind, z. B. $(Ca, Sr, Cd)(NO_3)_2 + 4H_2O$. Die Grundform $N(OH)_5$ und das erste Anhydrid $N(OH)_3O$ treten auch als Typen basischer Salze auf. Es sind z. B. die von Klinger[1]) dargestellten Salze $Cd(OH).NO_3.H_2O$ und $Pb(OH)NO_3$ nichts anderes als $Cd(NO_3)_2.3H_2O.CdO$ und $Pb(NO_3)_2.H_2O.PbO$, d. h. sie entsprechen den Typen $HNO_3 + 2H_2O$ und $HNO_3 + H_2O$.

Unter den Phosphorsäuren haben wir: die Orthosäure H_3PO_4, die dem ersten Anhydride entspricht (7. Form) und die Metasäure HPO_3, die der Salpetersäure analog ist. Für die niederen Säuren — die phosphorige und unterphosphorige — kennt man nur die Formen der ersten Anhydride, für welche Isomeriefälle möglich sind: die der Grenzformen $RH(OH)_2O$ und $RH_2(OH)O$ (8. und 9. Form) und der ungesättigten Formen $R(OH)_3$ und $RH(OH)_2$ (11. und 12. Form). Auf die Existenz isomerer Formen der phosphorigen Säure weist der Widerspruch hin, der darin besteht, dass die Säure zweibasisch ist, während ihre Bildung aus dem Phosphortrichlorid nach der Reaction:

$$PCl_3 + 3H_2O = P(OH)_3 + 3HCl$$

[1]) JB. 1883, S. 389.

stattfindet, welche der Bildung des Triäthylesters $P(OC_2H_5)_3$ analog ist. Dieser Reaction nach müsste die phosphorige Säure eine ungesättigte dreibasische Säure sein, da sie aber nur bimetallische Salze bildet, so wird ihr die Structur $PH(OH)_2O$ zugeschrieben. Die Umlagerung der Form $P(OH)_3$ in $PH(OH)_2O$ lässt sich leicht erklären, wenn man sich vorstellt, dass der Mechanismus derselben der gleiche ist, wie überhaupt bei allen Umlagerungen, bei denen zuerst eine Hydratation vor sich geht, worauf die Elemente des Wassers dann in einer anderen Reihenfolge ausgeschieden werden, als sie addirt wurden:

$$P(OH)_3 + H_2O = PH(OH)_4$$
$$PH(OH)_4 - H_2O = PH(OH)_2O.$$

Die Wasserstoffverbindungen der Elemente der Stickstoffgruppe sind nach dem allgemeinen Typus RH_3, des Repräsentanten des ersten Anhydrides der Ausgangsform $RH_4(OH)$, zusammengesetzt. Ihre Entstehung aus letzterer durch Ausscheiden von H_2O weist direct darauf hin, dass ihre Form eine ungesättigte ist, was durch die Wasserstoffverbindungen des Stickstoffs und Phosphors auch vollkommen bestätigt wird. Das Ammoniak kann sich mit Wasser verbinden, es rechtfertigt also die Ableitung seiner Form aus der Grundform. Wenn die chemische Individualität dieser Substanz, im Sinne seiner Beständigkeit, nur schwach hervortritt, so erscheinen die entsprechenden Halogenverbindungen als scharf bestimmte chemische Verbindungen, als die bekannten Haloidsalze des Ammoniums.[1]) Mit der Zunahme des Atomgewichts nimmt die Beständigkeit der Grundform $RH_4(OH)$ ab, wie sich dies an der geringeren Stabilität der Verbindungen des Phosphors im Vergleich mit denen des Ammoniums deutlich offenbart. In den Eigenschaften der Wasserstoffverbindungen des Stickstoffs und des Phosphors finden wir auf diese Weise eine vollständige Rechtfertigung der Ansicht, nach welcher diese Verbindungen als die ersten Anhydride der Grundform $RH_4(OH)$ betrachtet werden, d. h. als Derivate fünfwerthiger, nicht dreiwerthiger Elemente.

In naher Beziehung zum Ammoniak befindet sich das Hydroxylamin, dessen Zusammensetzung zwei Formen der

[1]) O. Neuberg, Ber. 24, 2544.

ersten Anhydride entsprechen: RH_3O und $RH_2(OH)$ (die 10. und 13. Form); folglich sind für das Hydroxylamin zwei Structurfälle möglich. Die Wasserverbindung beider Formen muss ein und dieselbe sein: $NH_3(OH)_2$ (die 4. Form), d. h. sie muss im Verhältniss zum Aetzammoniak $NH_4(OH)$ gleichsam das Glykol darstellen.

Die Ableitung der Form der Wasserstoffverbindungen der Elemente der Stickstoffgruppe von dem fünfwerthigen Typus wird durch alle Eigenschaften dieser Verbindungen gerechtfertigt; es liegt daher durchaus kein Grund vor, einen Unterschied der Werthigkeit dieser Elemente dem Sauerstoff und dem Wasserstoff gegenüber zu machen. Die Werthigkeit gegenüber dem letzterem erweist sich als der gegenüber dem ersteren untergeordnet, also die niedere Werthigkeit der höheren. Hieraus ergiebt sich als wichtige Folgerung, dass, ebenso wie in der vierten Gruppe des periodischen Systems der Elemente, so auch in der fünften, die Werthigkeit der Elemente gegenüber dem Sauerstoff und Wasserstoff die gleiche ist und dass der ganze Unterschied nur darin liegt, dass die Grundform RH_5 der vollkommenen Wasserstoffverbindung der Elemente der Stickstoffgruppe unbeständig ist, während als stabile Form das erste Anhydrid der gemischten Form $RH_4(OH)$ erscheint, welche wieder ihrerseits so unbeständig ist, wie alle Grundformen dieser Gruppe. Das Verhalten der stabilen Wasserstoffform zu der Grundform ist dasselbe wie bei den meisten Säuren des Phosphors: H_3PO_4, H_3PO_3, H_3PO_2 und auch bei H_3AsO_4 und den Salzen M'_3AsO_3.

Die Analogie des Stickstoffs mit dem Kohlenstoff tritt beim Vergleichen der Lichtbrechungsvermögen in den verschiedenen Verbindungsformen hervor. Für den Kohlenstoff ist bewiesen, dass in seinen ungesättigten Verbindungen die Atomrefraction grösser ist als in seinen Grenzverbindungen. In letzteren beträgt z. B. die Atomrefraction des Kohlenstoffs für die Wasserstofflinie α und den Strahl A von unendlicher Wellenlänge:

$$C_\alpha = 5{,}0 \text{ und } C_A - 4{,}86.$$

Wenn aber doppelte Kohlenstoffbindungen vorliegen, so ist

$$C_\alpha = 6{,}2 \text{ und } C_A = 5{,}86.$$

Ebendasselbe erweist sich auch für den Stickstoff. Aus

dem specifischen Brechungsvermögen des Triäthylamins leitete Brühl für den Stickstoff die folgende Atomrefraction ab:

$$N_\alpha = 5{,}75 \text{ und } N_A = 5{,}35;$$

aus den Daten von Kanonnikow[1]) berechnete ich für die Gruppe NO_3 in den salpetersauren Salzen:

$$N_\alpha = 4{,}65 \text{ und } N_A = 4{,}36.$$

Für die sechste Gruppe des periodischen Systems der Elemente ergeben sich auf Grund ihrer Sechswerthigkeit die folgenden Grundformen:

$$\overset{1}{R}(OH)_6 \quad R\overset{2}{H}(OH)_5 \quad RH_2\overset{3}{(}OH)_4 \quad RH_3\overset{4}{(}OH)_3 \quad RH_4\overset{5}{(}OH)_2$$
$$RH_5\overset{6}{(}OH) \quad \overset{7}{R}H_6.$$

Entzieht man diesen H_2O, so erscheinen folgende erste Anhydride als möglich:

$$R(O\overset{8}{H}_4)_4O \quad RH(\overset{9}{O}H)_3O \quad RH_2(\overset{10}{O}H)_2O \quad RH_3(\overset{11}{O}H)O \quad RH_4\overset{12}{O}$$
$$R(O\overset{13}{H})_4]'' \quad RH(\overset{14}{O}H)_3]'' \quad RH_2(\overset{15}{O}H)_2]'' \quad RH_3(\overset{16}{O}H)]'' \quad RH_4\overset{17}{]}$$

Aus diesen ersten Anhydriden müssen durch weiteres Ausscheiden von H_2O, in Bezug auf die Grundformen, zweite Anhydride erhalten werden:

$$R(\overset{18}{O}H)_2O_2 \quad RH(\overset{19}{O}H)O_2 \quad RH_2\overset{20}{O}_2$$
$$R(\overset{21}{O}H)_2O]'' \quad RH(\overset{22}{O}H(O]'' \quad RH_2\overset{23}{O}]''$$
$$R(\overset{24}{O}H)_2]^{IV} \quad RH(\overset{25}{O}H)]^{IV} \quad RH_2\overset{26}{]}^{IV}.$$

Dritte Anhydride werden endlich die folgenden sein:

$$RO_3 \quad RO_2]'' \quad RO]^{IV}.$$

Bei der Betrachtung dieser Formen werde ich mich nur auf die Verbindungen des Schwefels beschränken, da letzterer das am meisten erforschte Element dieser Gruppe ist. Für den Schwefel sind von den dritten Anhydriden nur zwei bebekannt, SO_3 und SO_2, obgleich auch SO zu erwarten ist, wenn man die Existenz von SeO berücksichtigt. Unter den Hydratverbindungen beider Anhydride des Schwefels zeichnen sich durch grössere Beständigkeit diejenigen aus, welche den zweiten Anhydriden entsprechen; hierher gehören die normale

---

[1]) Ber. 17, Ref. 159.

Schwefelsäure und ihre wasserfreien Salze, sowie auch die schwefligsauren Salze. Für die letzteren Derivate des Schwefligsäureanhydrides erscheinen, ebenso wie auch für die phosphorige Säure, zwei mögliche Formen: $SH(OH)O_2$ und $S(OH)_2O]''$ (19. und 20. Form). Die Grundform und das erste Anhydrid, die selbst für die Schwefelsäure weniger beständig sind, erscheinen: als krystallinisches Hydrat $H_2SO_4 + H_2O$, das sich bei 8° bildet und als flüssiges Hydrat $H_2SO_4 + 2H_2O$, dem das Maximum der Contraction und der Temperaturerhöhung beim Vermischen von Schwefelsäure mit Wasser entspricht.[1]) Der Grundform $S(OH)_6$ entspricht auch die Zusammensetzung des Hydratsalzes $CaSO_4 + 2H_2O$ und des höchsten basischen Quecksilbersalzes Hg_3SO_6.[2]) Beim Schwefligsäureanhydride, das kein einziges beständiges Hydrat bildet, lassen sich auch keine scharf hervortretenden Hydrate erwarten, welche der Grundform und dem ersten Anhydride entsprechen würden, da selbst die Form des zweiten Anhydrides, das am beständigsten ist, nur in den Salzen zum Vorschein kommt. Dennoch kann es keinem Zweifel unterliegen, dass unter den Salzen mit Krystallisationswasser und in ihren wässrigen Lösungen Hydrate aufgefunden werden, welche auch diesen Formen entsprechen. Als bereits existirendes Beispiel kann das Salz $(NH_4)_2SO_3 + H_2O$ dienen, das dem ersten Anhydride $RH(OH)_3O$ oder $R(OH)]''$ entspricht.

Die ausserordentlich gewöhnliche Ersetzung der Halogene durch den Wasserrest und umgekehrt giebt Veranlassung, dass die Formen der Hydroxyl- und Halogenverbindungen am nächsten zusammengestellt werden. Die Halogenverbindungen der Typen RX_4 und RX_2 erscheinen dann als Repräsentanten der beiden Formen des ersten und zweiten Anhydrides $R(OH)_4]''$ und $R(OH)_2]^{IV}$, die im freien Zustande unbekannt sind.

Von den drei theoretisch möglichen Formen der Wasserstoffverbindungen RH_6, RH_4 und RH_2 (7., 17. und 26. Form) erscheint als einzig stabile Form diejenige, die den zweiten Anhydriden entspricht; diese Formen sind, wie wir gesehen, auch für die Sauerstoffverbindungen die stabilsten. Die Wasserstoff-

[1]) D. Mendelejew, Untersuchung wässriger Lösungen S. 241 (in russ. Sprache).

[2]) Blomstrand, dies. Journ. [2] **34**, 458.

verbindungen von Typus RH_2 müssen ungesättigte und nach ihrer Bildungsweise durch Ausscheiden von $2H_2O$ auf Kosten von H_2 und $(OH)_2$ aus der Grundform $RH_4(OH)_2$ vierwerthige Verbindungen sein. Dass dieser Typus in der That ungesättigten Formen zukommt, offenbart sich in den organischen Derivaten. Die Thioäther können sich nämlich mit $C_nH_{2n+1}J$ zu Sulfinjodüren verbinden, z. B. zu $S(C_2H_5)_3J$, das augenscheinlich der Form der ersten Anhydride $RH_3(OH)$ entspricht, da es durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd in $S(C_2H_5)_3OH$ übergeht. Dass die Thioäther ungesättigte Verbindungen sind, offenbaren sie durch ihre Fähigkeit, sich mit Brom und mit Haloidsalzen zu verbinden, z. B. zu $S(C_2H_5)_2Br_2$, $S(C_2H_5)_2HgCl_2$ und $S(C_2H_5)_2PtCl_4$.

Der Form $RH_2(OH)_2$ (der 15. Form) kann die Reihe der Sulfone entsprechen, welche als Derivate des vierwerthigen Schwefels betrachtet werden; zur Bestätigung dieser Ansicht lässt sich das Lichtbrechungsvermögen dieser Verbindungen anführen, aus welchem für den Schwefel eine andere Atomrefraction abgeleitet wird, als aus dem specifischen Brechungsvermögen der schwefelsauren Salze und der zweiwerthigen Verbindungen des Schwefels. Kanonnikow[1]) berechnet für die schwefelsauren Salze $S_\alpha^{IV} = 4{,}8$ und für die Sulfone $S_\alpha^{IV} = 8{,}9$, Nasini[2]) dagegen $= S_\alpha'' = 16{,}05$ und $-S_\alpha'' = 14{,}0$. Wie beim Kohlenstoff und Stickstoff, so ist auch hier die Atomrefraction desto geringer, je grösser die Anzahl der gesättigten Affinitäten des Schwefels ist. Auf Grund dieser Daten muss zweifellos gefolgert werden, dass der gewöhnliche Typus RH_2 ungesättigt ist, wodurch auch die Fähigkeit der Schwefelmetalle zur Bildung von Hydraten und Doppelverbindungen zu erklären ist. Auf diese Weise erscheint die Anschauung, nach welcher eine gewöhnliche Wasserstoffverbindung als ungesättigtes Anhydrid der Grundform betrachtet wird, auch in der Gruppe der sechswerthigen Metalloide durchaus nicht im Widerspruch mit bekannten Thatsachen, sondern führt im Gegentheil zu einer vollständigen Erklärung der Verbindungen, welche bei der Annahme, dass RH_2 eine Grenzform darstellt, unverständlich bleiben.

---

[1]) Ber. **17**, Ref. 159. [2]) Das. **20**, Ref. 194.

In der 7. Gruppe des periodischen Systems der Elemente sind folgende Grundformen möglich:

$$\overset{1}{R}(OH)_7,\quad R\overset{2}{H}(OH)_6,\quad RH_2\overset{3}{(}OH)_5,\quad RH_3\overset{4}{(}OH)_4,\quad RH_4\overset{5}{(}OH)_3,$$
$$RH_5\overset{6}{(}OH)_2,\quad RH_6\overset{7}{(}OH),\quad \overset{8}{R}H_7.$$

Aus diesen leiten sich durch Austritt von H_2O folgende ersten Anhydride ab:

$$\overset{9}{(}OH)_5O,\quad R\overset{10}{H}(OH)_4O,\quad RH_2\overset{11}{(}OH)_3O,\quad RH_3\overset{12}{(}OH)_2O,\quad RH_4\overset{13}{(}OH)O,\quad \overset{14}{R}H_5O,$$
$$\overset{15}{(}OH)_5]'',\quad R\overset{16}{H}(OH)_4]'',\quad RH_2\overset{17}{(}OH)_3]'',\quad RH_3\overset{18}{(}OH_2]'',\quad RH_4\overset{19}{(}OH)]'',\quad \overset{20}{R}H_5]''.$$

Aus den ersten Anhydriden lassen sich durch Ausscheiden von H_2O (also aus den Grundformen von $2H_2O$) folgende zweiten Anhydride ableiten:

$$\overset{21}{R}(OH)_3O_2,\quad R\overset{22}{H}(OH)_2O_2,\quad RH_2\overset{23}{(}OH)O_2,\quad RH_3\overset{24}{O}_2,$$
$$\overset{25}{R}(OH)_3O]'',\quad RH\overset{26}{(}OH)_2O]''\quad RH_2\overset{27}{(}OH)O]'',\quad RH_3\overset{28}{O}]'',$$
$$\overset{29}{R}(OH)_3]^{IV},\quad RH\overset{30}{(}OH)_2]^{IV},\quad RH_2\overset{31}{(}OH)^{IV},\quad RH_3\overset{32}{]}^{IV}.$$

Endlich besitzen auch die zweiten Anhydride, die noch Elemente des Wassers enthalten, die Fähigkeit zur weiteren Ausscheidung von H_2O, als deren Resultat Formen möglich sind, die schon Produkte der Ausscheidung von $3H_2O$ aus den Grundformen darstellen und daher als dritte Anhydride erscheinen:

$$\overset{33}{R}(OH)O_3,\quad R\overset{34}{H}O_3,$$
$$R(OH)\overset{35}{O}_2]'',\quad RH\overset{36}{O}_2]'',$$
$$R(OH)\overset{37}{O}]^{IV},\quad RH\overset{38}{O}]^{IV},$$
$$R(OH)\overset{39}{]}^{VI},\quad RH\overset{40}{]}^{VI}.$$

Bei genauerer Betrachtung dieser zahlreichen und äusserst mannigfaltigen Formen lässt sich zunächst bemerken, dass analog den ersten Gruppen als stabilste und daher gewöhnliche die Formen erscheinen, welche den äussersten, d. h. den 3. Anhydriden entsprechen. Die Formen 33, 35 und 37 bilden

in der That die Typen der wasserfreien Salze der Ueberchlorsäure, der Chlorsäure und der chlorigen Säure, z. B. der wasserfreien Kaliumsalze: $KClO_4$, $KClO_3$ und $KClO_2$. Die letzte Form (40) stellt den Typus der Halogenwasserstoffsäuren und der ihnen entsprechenden Halogenverbindungen vom allgemeinen Typus R_nM^n dar, worin M^n ein n-werthiges Element ist.

Wenn wir nun eine Zusammenstellung der stabilen Formen der Sauerstoff- und Wasserstoffverbindungen aller betrachteten Gruppen machen, so zeigt es sich, dass die Gleichheit der Anzahl der Wasserstoffatome in beiden Arten von Verbindungen dadurch bedingt wird, dass die stabilen Formen der Sauerstoff- und der Wasserstoffverbindungen zu den Grundformen in dem gleichen Verhältnisse stehen, d. h. sie erscheinen beide als Anhydride ein und derselben und dabei stetig zunehmenden Ordnung; die stabilen Formen der 5. Gruppe sind erste Anhydride, die der 6. Gruppe zweite Anhydride und die der 7. Gruppe dritte Anhydride. Dies erklärt vollkommen den Unterschied in der Werthigkeit der beständigen Formen der Wasserstoffverbindungen und der höheren Sauerstoffverbindungen. Die Ausscheidung von Wasser bei der Bildung der ersteren erfolgt auf Kosten von H und (OH), daher entspricht einem jeden ausgeschiedenen Wassermolekül eine Abnahme der Werthigkeit um 2; wenn dagegen die Wasserausscheidung auf Kosten der Wasserreste vor sich geht, so bleibt die Werthigkeit unverändert, was bei den Formen der Fall ist, welche eine der Werthigkeit gleiche Anzahl von Wasserresten enthalten. Diesem entsprechend müsste die Werthigkeit der Wasserstoffverbindungen beim Uebergange von einer Gruppe zu einer anderen, höheren, um 2 abnehmen, da aber die Werthigkeit der Gruppen regelmässig um 1 zunimmt, so beträgt die Abnahme der Werthigkeit der Wasserstoffverbindungen im Ganzen nur 1. Diese Abnahme der Werthigkeit gegenüber dem Wasserstoff deckt sich durch die Zunahme der Werthigkeit gegenüber dem Sauerstoff, sodass schliesslich die Summe beider Werthigkeiten in den verschiedenen Gruppen sich als constant, gleich 8 erweist, denn die Summanden sind:

4	5	6	7
4—0	5—2	6—4	7—6.

Bezeichnet man mit n die Zunahme der Werthigkeit über vier, und mit m die Anzahl der Wassermoleküle, die sich bei der Bildung der beständigen Formen aus den Grundformen ausscheiden, so lässt sich die Werthigkeit der Sauerstoff- und Wasserstoffverbindungen durch zwei Summanden, deren Summe gleich 8 ist, ausdrücken:

$4 + n - m.0$ für die Sauerstoffverbindungen.
$4 + n - m.2$ für die Wasserstoffverbindungen.

Offenbar ist also $n = m$, wenn es 0, 1, 2, 3 und 4 bedeutet. Der Zusammenhang zwischen der Werthigkeit der Sauerstoff- und Wasserstoffverbindungen der Elemente besteht folglich darin, dass die Anzahl der Wassermoleküle, die sich bei der Bildung der stabilen Wasserstoffverbindungen aus den Grundformen ausscheiden, der Zunahme der Sauerstoff-Werthigkeit der Gruppe über 4 gleich kommt.

Wenn dies richtig ist, so müssen sowohl die Sauerstoff-, als auch die Wasserstoffformen die gleiche Fähigkeit zur Addition von Wasser oder von äquivalenten Verbindungen besitzen. Die Rechtfertigung dieser Folgerung muss als Beweis von der Richtigkeit der aufgestellten Thesen dienen; dieses trifft nun gerade mit auffallender Deutlichkeit für die Halogen-Gruppe zu, welche von den bis jetzt betrachteten Gruppen die höchste Werthigkeit besitzt und daher das grösste Interesse bietet, denn es wird begreiflicher Weise immer angenommen, dass verwickelteren Verhältnissen einfachere zu Grunde liegen. Letztere These scheint mir von besonderer Wichtigkeit für die Theorie zu sein, die ich entwickelte, denn an der Gruppe der Halogene bestätigt sich diese am besten, und zwar einerseits infolge des reicheren thatsächlichen Materials, und anderseits infolge des deutlicheren Hervortretens der freien, nicht gesättigten Affinitäten.

Die Zugehörigkeit zu einer jeden Kategorie der Anhydride muss zu allererst der Fähigkeit entsprechen, Wasser oder äquivalente Moleküle anderer Verbindungen addiren zu können und zwar gerade in der Menge, die der Ordnung des Anhydrides entspricht. Mit anderen Worten heisst dies, dass eine jede Form, die aus der Grundform durch Ausscheiden einer gewissen Anzahl von Wassermolekülen erhalten wird,

umgekehrt durch Addition eben derselben Anzahl von Molekülen wieder in die Grundform zurückkehren muss. Bei den Anhydridformen ein und derselben Ordnung muss natürlich eine vollständige Gleichheit der Hydrate, d. h. des Gehaltes an sogenanntem Krystallisationswasser vorliegen. Zur Kontrole dieses ist gegenwärtig schon genügendes Material vorhanden, durch welches man die drei Formen der dritten Anhydride der Halogengruppe vergleichen kann: 1. Die Ueberchlor-, Ueberbrom- und Ueberjodsänre und deren Salze, welche der 33. Form $R(OH)O_3$ entsprechen. 2. Die Chlor-, Brom- und Jodsäure und ihre Salze, welche der 35. Form $R(OH)O_2$ entsprechen. 3. Die Halogenwasserstoffsäuren und ihre Derivate im Allgemeinen, welche der 40. Form RH entsprechen. Alle diese Formen müssen, da sie dritte Anhydride sind, die Fähigkeit besitzen, zu ihren Grundformen zurückzukehren: zum zweiten Anhydride durch Addition von H_2O, zum ersten Anhydride durch Addition von $2H_2O$ und endlich zur Grundform durch Addition von $3H_2O$.

Die Anschauung, nach welcher die ersten Hydrate bei den Halogenen für unvollständige Hydrate oder — was dasselbe ist — für eine Art von Anhydriden gehalten werden, wird gegenwärtig von vielen Chemikern angenommen, und zwar Dank der Kenntniss solcher bestimmter Verbindungen, wie die Hydrate der Ueberchlor- und Ueberjodsäure:

$HClO_4 + H_2O$, $HClO_4 + 2H_2O$ und $HSO_4 + 2H_2O$.

Nach dem System, das ich vorschlage, stellt $HClO_4 + H_2O$ die 2. Form der Reihe der zweiten Anhydride $R(OH)_3O_2$ dar. Die Verbindungen $HClO_4 + 2H_2O$ und $HJO_4 + 2H_2O$ entsprechen der 9. Form der Reihe der ersten Anhydride $R(OH)_5O$. Man kann also, wenn wir die Existenz von $LiClO_4 . 3H_2O$, $NaJO_4 . 3H_2O$, $Sr(JO_4)_2 . 6H_2O$ ins Auge fassen, die Annahme der vollständigen Hydrate, welche der Grundform entsprechen, für eine logische Nothwendigkeit ansehen, um so mehr, als die Mehrwerthigkeit der Ueberjodsäure gegenwärtig ganz zweifellos fest steht. Ausserdem ist noch bemerkt worden, dass die Werthigkeit der Ueberjodsäure von der Energie des Metalles beeinflusst wird. Blomstrand[1]) weist z. B. darauf hin, dass

[1]) C. W. Blomstrand, dies. Journ. [2] **34**, 442.

ebenso wie die Phosphorsäure, die schon durch Eintritt von Na_2 gesättigt erscheint, ein Silbersalz mit Ag_3 bildet, so auch bei HJO_4 die Salze: KJO_4, $Na_2H_3JO_6$ und Ag_5JO_6 auftreten. Auf diese Weise entspricht also die Form der dritten Anhydride $R(OH)O_3$ dem Salze des energischsten Metalles und die Form der ersten Anhydride $R(OH)_5O$ dem Salze des schwächeren Metalles.

Wenn die Frage über die Sauerstoffverbindungen der Halogene für genügend aufgeklärt betrachtet werden kann, so verhält es sich ganz anders hinsichtlich der Wasserstoffverbindungen, welche gleichfalls der 3. Form der Anhydride entsprechen. In Bezug auf die Halogenwasserstoffe herrscht allgemein die Ansicht, dass die in ihnen enthaltenen Halogene einwerthig sind; es ist dies eine der Grundthesen der gegenwärtigen Theorie der Werthigkeit. Wenn man jedoch die Wasserstoffverbindungen der Halogene der allgemeinen Betrachtung unterzieht, nach welcher sie von der Grundform abgeleitet werden, so muss man dieselben als ungesättigte Verbindungen anerkennen und zwar von ganz bestimmter Ordnung, entsprechend den 3. Anhydriden, welche aus den Grundformen durch Ausscheidung von $3H_2O$ entstehen. Da diese Ausscheidung auf Kosten von 3H und 3(OH) stattfindet, so muss man die Halogenwasserstoffe als Verbindungen mit sechs freien Affinitäten ansehen, welche die Addition von H_2O, $2H_2O$ und $3H_2O$ ermöglichen.

Zur Kontrole dieser theoretischen Folgerung wollen wir uns zu den wirklich vorhandenen Daten wenden und zunächst die Halogenwasserstoffsäuren in Betracht ziehen. Unsere gegenwärtigen Vorstellungen über dieselben sind aus zu einseitigen Beobachtungen entstanden, bei welchen der Einfluss des Wassers vollständig zur Geltung kam, während gerade durch diesen Einfluss die Eigenschaften der wasserfreien Verbindungen vollständig verdunkelt werden können. Dass dies in Wirklichkeit der Fall ist, lässt sich aus den Angaben von G. Gore[1]) ersehen, welcher den trocknen flüssigen Chlorwasserstoff einer ausführlichen Untersuchung unterworfen hatte. Der Unterschied in der Einwirkung trocknen Chlorwasserstoffs und

[1]) Proc. Roy. soc. 1865, 14, 204.

wässriger Chlorwasserstofflösungen auf viele Metalle erwies sich als überraschend. Magnesium z. B. schied mit flüssigem trocknem Chlorwasserstoff keinen Wasserstoff aus; selbst nach 7tägigem Stehen hatte es sich nur an der Oberfläche verändert; Elektroden aus Mg und Pt gaben in dieser Flüssigkeit keinen galvanischen Strom. Zink schied in flüssigem HCl kein Gas aus und wurde auch nicht merklich verändert; ebenso verhielt sich Cadmium. Auch Zinn schied kein Gas aus und hatte sich in 10 Tagen gar nicht verändert. Eisen blieb im Laufe von 9 Tagen unverändert, nur seine Oberfläche trübte sich. Spätere Beobachtungen von J. B. Cohen[1]) zeigten, dass trocknes HCl-Gas nur langsam auf Natrium und gar nicht auf Aluminium einwirkt. Diese Daten offenbaren also den grossen Unterschied zwischen dem wässrigen und wasserfreien Chlorwasserstoff. G. Gore ist der Ansicht, dass dieser Unterschied in der Einwirkung durch ungenügende Berührung des Metalls mit dem HCl infolge der Bildung von unlöslicher Substanz an der Oberfläche nicht erklärt werden kann und führt als Beweis das Verhalten von Kalk an, welcher nach längerer Berührung mit flüssigem Chlorwasserstoff von diesem vollständig durchtränkt war und dennoch in seiner ganzen Masse die Fähigkeit behalten hatte, rothes Lackmuspapier blau zu färben. Im wasserfreien flüssigen Zustande zeigt der HCl die Eigenheiten der Anhydride, mit welchen er auch die Eigenschaft theilt, Nichtleiter des elektrischen Stromes zu sein; sodann geht ihm auch die Fähigkeit ab, bei der Combination von Platinelektroden mit anderen Metallen einen Strom zu erzeugen; die einzige Ausnahme bildet hierbei die Combination mit Aluminium.

Alle angeführten Thatsachen entsprechen vollkommen der Vorstellung, nach welcher der Chlorwasserstoff eine Substanz von Anhydridcharakter ist, was auch von den anderen Halogenwasserstoffen gesagt werden muss. Als weitere Bestätigung dieser Folgerung ist zu erwarten, dass entsprechend der Rückkehr zu den höheren Formen Addition von Wasser in der Menge von H_2O, $2H_2O$ und $3H_2O$ stattfinden muss. Bestimmte Hydrate sind bereits entdeckt und beschrieben: von Pierre

[1]) Ber. 1886, S. 388.

und Puchot[1]) das Hydrat $HCl.2H_2O$ vom Schmelzp. -18^0, von Berthelot[2]) $HBr.2H_2O$, Schmelzp. -11^0 und von Rozeboom[3]) $HBr.H_2O$, das unter $-15{,}5^0$ existirt. Diese Daten weisen auf die Existenz der Formen $RH_2(OH)$ und $RH_3(OH)_2$ hin, wonach man erwarten kann, dass auch die Hydrate mit $3H_2O$, welche der Grundform $RH_4(OH)_3$ entsprechen, existiren werden. Als Hinweis auf die Existenz derselben kann die Angabe Berthelot's[4]) dienen, nach welcher die höchste Concentration der Lösung von Jodwasserstoff in Wasser der Zusammensetzung $HJ.3H_2O$ entspricht. Wenn hiermit im Zusammenhange in Betracht gezogen wird, dass der Zusammensetzung $HCl.3H_2O$ die Lösung mit einem Gehalt von 40% Chlorwasserstoff vom spec. Gew. 1,2, d. h. die gewöhnliche starke Salzsäure entspricht, so muss man schliessen, dass auch die Grundform, d. h. $RH.3H_2O$ in irgend einer Eigenthümlichkeit der Lösung zum Vorschein kommen muss, wie dies beim Hydrat $H_2SO_4 + 2H_2O$ der Fall ist.

Obgleich die angeführten Thatsachen nur vereinzelte Hinweise auf die Existenz der Hydrate geben, welche durch die von mir entwickelte Theorie vorausgesehen werden, so veranlassen sie dennoch die Aufsuchung weiterer Bestätigungen der theoretischen Folgerungen. Am natürlichsten erscheint es, hierzu die Salze in Betracht zu ziehen, unter denen das Auftreten der vollständigen Hydratformen der Halogenwasserstoffe schon infolge der grösseren Anzahl der Metallverbindungen der Halogene zu erwarten ist. Unter diesen Verbindungen mit Krystallisationswasser findet sich in der That eine bedeutende Anzahl von Hydrat-Verbindungen, welche allen möglichen Formen entsprechen, angefangen von der Grundform der Salze vom Typus der Trihydrate $R_nM^n + 3_nH_2O$ bis zu den zweiten Anhydriden, d. h. Salzen vom Typus der Monohydrate $R_nM^n + nH_2O$. Weiterhin werde ich überall die Hydrate in Beziehung zu einem Halogenatom bezeichnen.

Die Grundform erscheint in den folgenden Hydratsalzen vom Typus der Trihydrate $R_nM^n\,3_nH_2O$:

---

[1]) Compt. rend. 82, 45.
[2]) Ann. Chim. [5] 14, 369.
[3]) Rec. trav. chim. 5, (1886) 371.
[4]) Mecanique chimique, 2, 165.

$LiJ \cdot 3H_2O$,
$(Ca, Mg, Cr, Co, Ni)Cl_2 \cdot 6H_2O$,
$Sr(Cl_2, Cr_2) \cdot 6H_2O$.

Die Form des ersten Anhydrides trifft man in den Salzen des Typus der Dihydrate $R_nM^n + 2nH_2O$:

$LiCl \cdot 2H_2O$, $(Cr, Mn, Fe)Cl_2 \cdot 4H_2O$, $(Al, Fe)Cl_3 \cdot 6H_2O$,
$Na(Cl, Br, J) \cdot 2H_2O$, $(Cd, Mn)Br_2 \cdot 4H_2O$, $(Sn, Pt)Cl_4 \cdot 8H_2O$.

Die Form des zweiten Anhydrids zeigen die Salze vom Typus der Monohydrate $R_nM^n + nH_2O$:

$LiCl \cdot H_2O$,
$(Ca, Sr, Zn, Mn, Fe, Co, Ni, Cu)Cl_2 \cdot 2H_2O$,
$Ba(Cl_2, Br_2, J_2) \cdot 2H_2O$,
$SnCl_4 \cdot 4H_2O$.

Es giebt also zahlreiche Repräsentanten aller theoretisch möglichen Formen von Hydratsalzen.

Nach der Fähigkeit des Ammoniaks zur Ersetzung von Krystallisationswasser lassen sich die Verbindungen R_nM^n mit nNH_3, $2nNH_3$ und $3nNH_3$ erwarten. In Wirklichkeit sind die folgenden bekannt:

$CuCl \cdot NH_3$; $Zn(Cl_2, Br_2) \cdot 2NH_3$; $CdBr_2 \cdot 2NH_3$ — vom Typus $R_nM^n + nNH_3$,
$(Zn, Ni)J_2 \cdot 4NH_3$ — „ „ $R_nM^n + 2nNH_3$,
$AgCl \cdot 3NH_3$ — „ „ $R_nM^n + 3nNH_3$.

Troost[1]) erhielt die Verbindungen: $NH_4Cl \cdot 3NH_3$ und $NH_4Cl \cdot 6NH_3$, ferner NH_4Br und NH_4J mit NH_3, $3NH_3$ und $6NH_3$. Die Verbindungen mit $3NH_3$ besitzen offenbar die Structur:

$$NH_4RH_3(NH_2)_3,$$

so dass die Addition von noch $3NH_3$ möglich erscheint:

$$NH_4R(NH_4)_3(NH_2)_3.$$

Beide Arten von Verbindungen erscheinen als substituirte Grundform $RH_4(OH)_3$ und die Verbindungen von NH_4Br und NH_4J mit NH_3 als substituirtes zweites Anhydrid, an Stelle von $RH_2(OH)NH_4RH(NH_2)$.

Beim Ersetzen des Wasserstoffs im Wasser durch Metalle erhält man Basen, welche den Halogenmetallen gegenüber die Rolle des Wassers spielen müssen, was in den basischen Salzen auch der Fall ist, z. B. sowohl in natürlich vorkommenden:

---

[1]) Compt. rend. 88, 578 u. 92, 715.

Atakamit $CuCl_2 . 3H_2O . 3CuO$ entsprechend $R_nM^n + 3nH_2O$,
Mendipit $PbCl_2 . 2PbO$ „ $R_nM^n + nH_2O$,

als auch in künstlichen Verbindungen, z. B.:

$CuJ_2 . 2CuO . 4H_2O$ [1]) entsprechend $R_nM^n + 3nH_2O$,
$CaCl_2 . CaO . B_2O_3$ [2]),
$CaCl_2 . CaO . Fe_2O_3$ [2]) entsprechend $R_nM^n + 2nH_2O$.

Auf Grund des Aequivalenz-Gesetzes, dass Substituenten, die sich in bestimmten Verhältnissen verbinden, sich auch in eben denselben Verhältnissen gegenseitig ersetzen können, müssen Substitutionsfälle von Wasser durch Salze erwartet werden. Es müssen z. B. die Salze der Orthophosphorsäure, welche dem ersten Anhydride der Grundform $P(OH)_5 — H_2O = H_3PO_4$ entspricht, Wasser in der Weise ersetzen können, dass jede darin enthaltene PO_4-Gruppe auf je ein Molekül H_2O kommt. Solche Substitutionen finden wir in einer ganzen Gruppe von Mineralien — den Apatiten — in welchen die phosphorsauren Salze durch arsensaure und vanadinsaure ersetzt werden können:

Apatit	$CaCl_2 . 3Ca_3(PO_4)_2$,
Pyromorphit	$PbCl_2 . 3Pb_3(PO_4)_2$,
Mimetesit	$PbCl_2 . 3Pb_3(AsO_4)_2$,
Vanadinit	$PbCl_2 . 3Pb_3(VO_4)_2$.

Ditte[3]) zeigte, dass auch die künstliche Darstellung von Mineralien möglich ist, die phosphor-, arsen- und vanadinsaure Salze des Ca, Sr, Ba, Mg, Fe, Mn und Pb in Verbindung derselben Metalle nicht nur mit Chlor, sondern auch mit Brom und Jod enthalten.

Nimmt man an, das jedem Halogenatom in seinen Metallverbindungen sechs freie Affinitäten zukommen, so lässt sich auch die Existenz der von Gustavson[4]) entdeckten Verbindungen von Chlor- und Bromaluminium mit Benzol und Toluol leicht erklären:

$Al(Cl_3, Br_3) . 3C_6H_6$,
$Al(Cl_3, Br_3) . 3C_7H_8$.

Diese Verbindungen entsprechen der Grundform, d. h.

---

[1]) Carnegil, Ber. 24, Ref. 619.
[2]) Le Chatelier, Compt. rend. 99, 276.
[3]) Compt. rend. 99, 792.
[4]) Ber. 23, Ref. 767.

dem Typus der Verbindungen mit drei Wassermolekülen

$$R_nM^n + 3nH_2O,$$

denn jedes Molekül Benzol und Toluol kann mit sechs freien Affinitäten auftreten.

Die angeführten Beispiele rechtfertigen das von der Theorie Vorausgesagte mehr, als erwartet werden konnte, überzeugen daher von der Richtigkeit derselben; gleichzeitig veranlassen sie aber auch weitere Schlussfolgerungen aus den Thesen, die sich so vollkommen bestätigen.

Wenn die Halogenwasserstoffe und ihre Derivate als dritte Anhydride zu betrachten sind, d. h. als Verbindungen, die $3H_2O$ addiren und folglich auch substituiren können, so erscheint als nothwendige Folgerung die Annahme, dass auch Verbindungen von Haloidsalzen und Haloidanhydriden mit den Halogenwasserstoffsäuren möglich sind. Verbindungen dieser Art sind von Engel[1]) beschrieben. Entsprechend der Grundform, d. h. den Salzen vom Typus der Trihydrate, haben wir bei vollständiger Substitution des Wassers:

$$(Cd, Hg)Cl_2 . 2HCl . (7H_2O)^2),$$
$$CuCl_2 . 2HCl . (5H_2O),$$
$$SbCl_5 . 5HCl . (11H_2O).$$

Die Substitution von HCl durch drei Wassermoleküle führt zu folgenden Verbindungen:

$$(Sn, Cu)Cl_2 . HCl . 3H_2O,$$
$$(Sn, Pt)Cl_4 . 2HCl . 6H_2O.$$

Ausser den der Grundform entsprechenden Verbindungen sind auch solche möglich, die den Anhydriden entsprechen. Die Form der ersten Anhydride besitzen:

$$ZnCl_2 . HCl . 2H_2O,$$
$$AuCl_3 . HCl . 4H_2O,$$
$$PtCl_4 . 2HCl . 4H_2O.^3)$$

Die Form der zweiten Anhydride endlich erscheint in:

$$FeCl_3 . HCl . 2H_2O.$$

---

[1]) Bull. Soc. [3] 1, 693.

[2]) Ueber die Bedeutung des eingeklammerten Wassers vergleiche weiter unten.

[3]) L. Pigeon, Compt. rend. 112, 1218.

Die Existenz von sauren Salzen der Halogenwasserstoffsäuren schliesst auch die Existenz von doppelten Haloidsalzen in sich, deren Bildung nach dem allgemeinen Gesetz der Substitution des Wasserstoffs von Säuren durch Metalle vor sich gehen muss. Die Zahl der Doppelsalze ist so gross und ihre Zusammensetzung ist so verschiedenartig, dass ich noch viele Beispiele anführen könnte, durch welche meine Klassification der Halogenverbindungen in Bezug auf die drei Typen der Mono-, Di- und Trihydrate gerechtfertigt werden würde. Man kann sich hiervon überzeugen durch Nachschlagen im klassischen Handbuch der krystallographisch-physikalischen Chemie von C. F. Rammelsberg und in der Abhandlung von G. Neumann in Liebig's Annalen 244, 329.

Alle theoretischen Thesen entsprechen also den factischen Daten, so dass es auf Grund derselben möglich wird, analoge Verhältnisse auf die gleichen Grundthesen zurückzuführen.

Diese Betrachtungsweise ist zur Ableitung der Werthigkeit des Fluors nothwendig, da keine Sauerstoffverbindungen derselben bekannt sind, und folglich auch die Ableitung der Form der Fluorverbindungen aus dem vollständigen Hydrate, wie dies bei den anderen Halogenen geschehen ist, keinen Grund hätte. Trotz des Fehlens von Sauerstoffverbindungen beim Fluor, ist die Analogie des Fluorwasserstoffs, seiner einfachen Metallsalze und der Fluoranhydride, sowie seiner Doppelsalze, mit den entsprechenden Verbindungen der übrigen Halogene so gross, dass die Werthigkeit des Fluors unmöglich als verschieden von der seiner Analoga betrachtet werden kann.

Wir beginnen die Zusammenstellung der Fluorverbindungen mit dem Fluorwasserstoffe, in welchem alle Eigenschaften der übrigen Haloidwasserstoffe sich wiederholen und dabei besonders scharf hervortreten. Der Fluorwasserstoff bildet gleichfalls ein bestimmtes Hydrat, das bei 120° siedet und dieselbe Zusammensetzung $HF.2H_2O$ besitzt, wie die krystallinischen Hydrate $HCl.2H_2O$ und $HBr.2H_2O$. Diesem Hydrate entspricht auch die Zusammensetzung des Salzes $ZnF_2.4H_2O$ (Marignac). Beide Verbindungen entsprechen dem ersten Anhydride $FH_3(OH)_2$. Als Repräsentant der Grundform

$FH_4(OH)_3 = FH + 3H_2O$ kann das Salz vom Typus $CrF_3 . 9H_2O$[1]) dienen, das $CrF_3 . 3NH_4F$ entspricht.

Die Fluoride bilden auch Apatite, welche, wie wir gesehen, als Salze vom Typus der Trihydrate $R_nM^n + 3nH_2O$ betrachtet werden können. Ausser dem gewöhnlichen Apatit $CaF_2 . 3Ca_3(PO_4)_2$ sind noch Doppelsalze vom Typus der Monohydrate $R_nM^n + nH_2O$ bekannt:

Durangit — $NaF . Al(PO_4)$,
Wagnerit — $MgF_2 . Mg_3(PO_4)_2$,
Zwieselit (Triplit) — $(Mn, Fe)F_2 . (Mn, Fe)_3 . (PO_4)_2$.

Die Fähigkeit, H_2O, $2H_2O$ und $3H_2O$ zu addiren und folglich zu substituiren, tritt mit besonderer Deutlichkeit in den Doppelverbindungen des Fluors hervor, deren Bildung vollkommen verständlich wird, wenn man in Betracht zieht, dass jede Fluorverbindung in Bezug auf andere Verbindungen $3nH_2O$ entspricht, wenn n die Zahl der Fluoratome angiebt. Von diesem Standpunkte aus findet die Existenz der sauren Fluorsalze durch die Siebenwerthigkeit des Fluors eine vollständige Erklärung; die Verbindungen $KF . HF$, $NaF . HF$, $NH_4F . HF$ erscheinen als Analoga der Trihydrat-Salze. Besonders scharf treten die gut untersuchten Doppelfluoride mit vierwerthigen Elementen hervor, als deren Typus die Verbindungen des Siliciums dienen können.

Die Reaction der wässrigen HF-Lösung auf Kieselerde geht unter sehr bedeutender Entwicklung von Wärme vor sich, deren Menge der angewandten Säuremenge proportional ist, so lange als auf ein Molekül SiO_2 bis zu $8HF$ zugesetzt werden. Thomsen[2]) hält daher die Verbindung $SiF_4 . 4HF$ für normal. Obgleich die Salze der Kieselfluorwasserstoffsäure der Verbindung $SiF_4 . 2HF$ entsprechen, so muss dennoch aus mehreren Gründen die Existenz von $SiF_4 . 2HF . 6H_2O$ angenommen werden. Erstens zeigte Berzelius, dass eine wässrige Lösung von Kieselfluorwasserstoffsäure, ohne Zersetzung zu erleiden, so weit eingedampft werden kann, dass $6H_2O$ auf H_2SiF_6 kommen, was auf die Bildung eines bestimmten Hydrats

[1]) Ber. 23, Ref. 760.
[2]) Thermochem. Unters. von J. Thomsen, Bd. 2, S. 419.

hinweist. Zweitens entspricht diesem Hydrate eine ganze Reihe von Salzen:

$$SiF_4 . (Mg, Zn, Mn, Co, Ni, Cu)F_2 . 6H_2O.$$

Es offenbart sich hier ganz deutlich, dass $6H_2O$ 2 Mol. HF entsprechen. Einen vollständigeren Beweis liefern jedoch die Doppelfluoride der nächsten Analoga des Siliciums, des Titans, Zirkoniums und Zinns. Diese Elemente bilden Verbindungen, die der vollständigen Form $M^{IV}F_4 . 4HF$ entsprechen:

$$TiF_4 . HF . 3NaF,$$
$$ZrF_4 . 2(Cd, Mn)F_2 . (6H_2O),$$
$$ZrF_4 . 2(Zn, Ni, Cu)F_2 . (12H_2O),$$
$$SnE_4 . 4NH_4F,$$
$$SnF_4 . HF . 3KF.$$

Die Substitution von MF durch drei Wassermoleküle führt zu folgenden Verbindungen:

$$TiF_4 . (Mg, Mn)F_2 . 6H_2O,$$
$$ZrF_4 . (Zn, Ni)F_2 . 6H_2O,$$
$$SnF_4 . (Mg, Zn, Cd, Mn, Ni)F_2 . 6H_2O.$$

In diesen Verbindungen liegt die Grundform $FH_4(OH)_3$ vor, welche dem Typus der Trihydratsalze entspricht. Es sind aber auch Anhydridformen möglich, für welche gleichfalls viele Repräsentanten aufgefunden werden können.

Dem ersten Anhydride $FH_3(OH)_2$ müssen Salze vom Typus der Dihydrate entsprechen:

$$SiF_4 . (Pb, Cu)F_2 . 4H_2O,$$
$$TiF_4 . CuF_2 . 4H_2O,$$
$$SnF_4 . CuF_2 . 4H_2O.$$

Dem zweiten Anhydride $FH_2(OH)$ entsprechen Salze vom Typus der Monohydrate:

$$SiF_4 . (Li_2, Sr, Pb)F_2 . 2H_2O,$$
$$SiF_4 . SrF_2 . 2H_2O,$$
$$SnF_4 . (Li_2, Ca, Sr)F_2 . 2H_2O.$$

Auf Grund dieser Daten, welche alles vorhandene Material natürlich nicht erschöpfen, folgt zweifellos, dass die Fluorverbindungen ihren Formen nach mit den übrigen Halogenverbindungen vollkommen identisch sind, daher lässt sich die Erklärung der letzteren auch vollständig auf die Fluorverbindungen anwenden. Hierdurch wird aber zweifellos die Sieben-

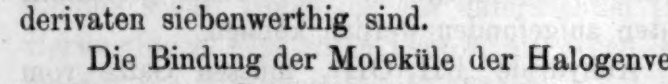
werthigkeit des Fluors bewiesen, die der Werthigkeit der anderen Halogene gleich ist. Auf Grund dieser Werthigkeit ergiebt sich für die Halogenverbindungen die folgende allgemeine Formel:

$$R_m M^m + nRM' + (m - n)(kH_2O),$$

wo m die höchste Werthigkeit des mit dem Halogen verbundenen Atoms bedeutet. Bei den wasserfreien Doppelhaloidsalzen ist $n = m$ oder $k = 0$. Der Gehalt an Wasser wird hierbei durch den Werth von (m—n) bestimmt, der am grössten bei $n = 0$ ist (bei den einfachen Hydratsalzen); sodann ist $k = 3$, 2, 1 oder 0.

Diese allgemeine Formel entspricht der grossen Anzahl von einfachen Hydratsalzen, sauren Salzen und Doppelsalzen der Halogene, sie umfasst aber nicht alle vorkommenden Formen von Hydratsalzen, da viele derselben Wasser in solcher Menge enthalten, dass diese die Menge, welche durch die Formel bestimmt wird, bedeutend übersteigt. Zur Erklärung solcher Formen braucht man nicht zu einer neuen These seine Zuflucht zu nehmen, denn es genügt vollkommen, wenn man allen den Folgerungen nachgeht, welche aus der Annahme gezogen werden, dass die Halogene in ihren Wasserstoffderivaten siebenwerthig sind.

Die Bindung der Moleküle der Halogenverbindungen, z. B. in den sauren Salzen, kann man sich analog den organischen Verbindungen, in denen eine mehrfache Kohlenstoffbindung angenommen wird, als eine sechsfache Halogenverbindung vorstellen, z. B.:



Der Zusammenhang dieser Moleküle kann aber bei einer einfacheren Bindung bestehen bleiben, wenn also 2, 4, 6, 8 oder 10 Affinitäten frei werden, d. h. höchstens je fünf auf jedes Halogenatom. Auf Kosten dieser freien Affinitäten kann die Addition neuer Gruppen erfolgen, bei welchen freie Affinitäten auftreten können, und als Resultat wird es möglich, dass auf zwei mit einander verbundene Halogenatome fünf Moleküle Wasser addirt werden.

Hieraus ergiebt sich für die doppelten Hydratverbindungen der Halogene die allgemeine Formel:

$$R\,M^m + nRM' + (m-n)kH_2O + lnH_2O,$$

wo $l = 0, 1, 3, 4$ oder 5.

Folglich wird sich für die Zahl der Wassermoleküle in der Grundform oder den Trihydratsalzen, wenn $k = 3$ und $l = 5$, ergeben:

$$3m - 3n + 5n = 3m + 2n;$$

in den Formen des ersten Anhydrids oder der Dihydratsalze:

$$2m - 2n + 5n = 2m + 3n;$$

in den Formen des zweiten Anhydrids oder der Monohydratsalze:

$$m - n + 5n = m + 4n.$$

Als Beispiel der Anwendbarkeit der allgemeinen Formel führe ich die gewöhnlichste Form der Doppelsalze $M^{IV}R_4.2MR$ an. Für dieselbe leiten sich die folgenden Hydrate ab:

$$M^{IV}R_4.2MR + 16H_2O,\ 14H_2O,\ 12H_2O,$$

und für die vollständige Form, wenn $n = m$ ist:

$$M^{IV}R_4.4MR + 20H_2O.$$

Ich habe keinen einzigen Fall angetroffen, in welchem der Wassergehalt nach der Formel sich als ungenügend zur Erklärung der bestehenden Form erwiesen hätte. In der ungeheuren Mehrzahl der Fälle findet man Salze mit einem bedeutend geringeren Gehalt an Wasser. Die oben in Klammern beigefügten Zahlen geben diesen geringeren Gehalt in Wassermolekülen an, sie entsprechen dem letzten Gliede der allgemeinen Formel.

Ausser den hier nur in Betracht gezogenen einfachen Anhydriden, die sich aus einem Molekül der Grundform durch Ausscheiden einer ganzen Zahl von Wassermolekülen bilden, sind noch zusammengesetzte Anhydride möglich, analog mit N_2O_5, P_2O_5, $H_4P_2O_7$, Cl_2O und ähnlichen, welche durch Ausscheiden einer unpaaren Zahl von Wassermolekülen aus zwei Molekülen der Grundform entstehen. Die Anhydride dieser Art lassen sich, meiner Ansicht nach, zum Unterschiede von den anderen, am besten als Pyroanhydride oder Polyanhydride bezeichnen. Pyroanhydridformen finden sich öfters auch unter den Hydratverbindungen der Halogene, doch will ich dieselben hier nicht weiter betrachten, um meine Aufgabe nicht unnütz zu compliciren.

Zur weiteren Kontrole der von mir aufgestellten These über die Siebenwerthigkeit der Halogene in den Derivaten der Halogenwasserstoffe kann die Untersuchung des Lichtbrechungsvermögens der Halogene dienen, welche dieselben Unterschiede dieser Fähigkeit in Abhängigkeit von der Sättigung der Verbindungen ergeben muss, wie in den vorhergehenden Gruppen beim Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel. Die Untersuchung des Lichtbrechungsvermögens kann meiner Ansicht nach auch die Structur der Cyanverbindungen aufklären, die so viel Aehnlichkeit mit den Haloidsalzen aufweisen. Diese Aehnlichkeit erklärt sich durch die Werthigkeit der Cyangruppe. Nimmt man den Kohlenstoff für ein vierwerthiges und den Stickstoff für ein fünfwerthiges Element, so muss die Cyangruppe siebenwerthig sein:

$$\equiv C - \cdot - N \equiv .$$

Hieraus ergiebt sich die Aehnlichkeit der Formen der Cyanverbindungen mit den Halogenverbindungen in den wichtigsten Merkmalen und der Unterschied in den Einzelheiten, welcher durch den qualitativen Unterschied in den Affinitäten der verschiedenen Elemente bedingt wird.

Die Folgerung, dass das Fluor siebenwerthig ist, trotzdem es keine Sauerstoffverbindungen bildet, nur auf Grund der Aehnlichkeit der Formen der Derivate des Fluorwasserstoffes, entspricht vollkommen der Stellung dieses Elementes im periodischen System. Die Sicherheit dieses letzteren Kriteriums — wovon man sich immer mehr und mehr überzeugen muss — bei der Beurtheilung der Eigenschaften und Formen der Verbindungen eines jeden Elementes ermöglicht, die Folgerung zu ziehen, dass der Sauerstoff in seinen Wasserstoffderivaten sechswerthig ist. Obgleich diese Folgerung sich gegenwärtig nicht direct beweisen lässt, so erscheint dennoch eine Kontrole derselben als möglich. Wenn man von dem Begriffe besonderer molekularer Verbindungen ganz absieht und alle chemischen Verbindungen als atomistische betrachtet, so ist man gezwungen, nach der noch unbekannten Ursache der Bindung in den so wenig beständigen, aber alle Merkmale chemischer Individuen besitzenden Verbindungen, wie die Hydrate im krystallinischen Zustande und in Lösungen, zu suchen. Zur Erklärung dieser

Bindung braucht man jedoch nur zuzugeben, dass, ausser den zwei so scharf ausgeprägten Affinitäten, der Sauerstoff noch vier unvergleichlich schwächere besitzt, die bei der Bildung schwacher, wenig beständiger Verbindungen zum Ausdruck kommen. Eine genauere Betrachtung dieser Frage liegt ausserhalb des Zweckes vorliegender Abhandlung und erfordert seiner Wichtigkeit wegen eine besondere Untersuchung, die ich in nächster Zukunft auszuführen gedenke.

Zum Schluss meiner Betrachtung der Verbindungsformen der Elemente will ich, der Vollständigkeit wegen, noch die höchste Werthigkeit, die der 8. Gruppe der Elemente, erwähnen. Es müssen in dieser Gruppe selbständige, in den vorhergehenden Gruppen unbekannte Formen auftreten, schon allein auf Grund der höheren Werthigkeit, die, von den Sauerstoffverbindungen OsO_4 und RnO_4 ganz abgesehen, in solchen Verbindungen wie $Ni(CO)_4$ und $Fe(CO)_4$, mit besonderer Schärfe zum Ausdruck kommt. Wendet man die allgemeine Methode zur Ableitung der Verbindungsformen auch bei der 8. Gruppe der Elemente an, so erhält man 54 Formen, welche sich in fünf Reihen vertheilen: Grundformen und vier Reihen von Anhydridformen. In die Reihe der vierten Anhydride gehören die wasserstofffreien Verbindungen:

$$RO_4, \qquad RO_3, \qquad RO_2, \qquad RO.$$

In Anbetracht der in den vorhergehenden Gruppen beschriebenen Abhängigkeit der Stabilität der Formen von der Reihe der Anhydride müssen in der 8. Gruppe die stabilen Formen in die Reihe der vierten Anhydride gehören, d. h. der eben niedergeschriebenen Sauerstoffverbindungen. Dass in dieser Gruppe beständige Hydratformen fehlen, erklärt sich also als Folge des Gesetzes, dem die stabilen Formen in allen Gruppen, von der 5. angefangen, unterliegen. Den Grund dieses Gesetzes kennen wir gegenwärtig nicht, aber die Anwendung desselben zur Erforschung chemischer Formen verspricht schon jetzt, dass Vieles erkannt werden wird, was in der atomistischen Zusammensetzung chemischer Verbindungen noch unerklärt ist.

Die Naphtene und deren Derivate in dem allgemeinen System der organischen Verbindungen;

von

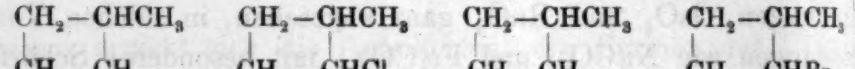
W. Markownikoff.

(Zweiter Theil.)

(Schluss.)

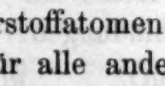
Die Reihe C_nH_{2n-4} oder Terpenreihe.

Nach Allem, was wir über die den Naphtylenen analogen Olefine wissen, können wir nicht erwarten, dass die Abspaltung von 2 Mol. BrH aus den Naphtylendibromiden Schwierigkeit bieten wird. Nehmen wir als Beispiel m-Dimethylnaphten:

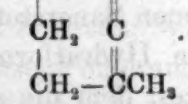


Chlorid. Naphtylen. Naphtylenbromid.

Ein Bromid von obiger Structur soll seine beiden Bromatome mit den an den benachbarten Kohlenstoffatomen des Ringes stehenden Wasserstoffatomen als Bromwasserstoff abspalten. Dasselbe gilt für alle andere von einem secundären oder tertiären Chloride sich ableitenden Dibromide. Für den angenommenen Fall würde die wahrscheinlichste Formel für den entstehenden ungesättigten Kohlenwasserstoff C_8H_{12} folgende sein:

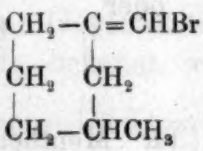


Bei einer Stellung des Chlors in der Seitenkette sind die Bedingungen der Bildung des Naphtylens schon andere und dem Bromid muss die Formel:

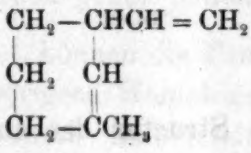


zugeschrieben werden.

In diesem Falle kann sich blos 1 Mol. BrH abspalten unter Entstehung von



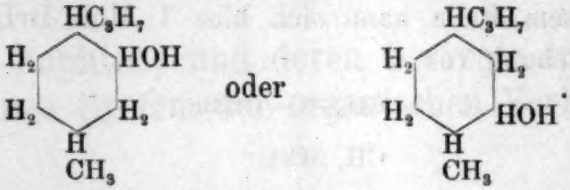
Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-4}, die aus den Pseudonaphtylenen entstehen werden, z. B.:



müssen einen gemischten, halb den Naphtenen, halb den Fettkörpern entsprechenden Charakter besitzen. Da aber die Naphtylene den Olefinen sehr ähnlich sind, so kann man in den Eigenschaften solcher Kohlenwasserstoffe keine grossen Verschiedenheiten erwarten, und es ist sehr möglich, dass einige von den bekannten Terpenen eine ähnliche Structur besitzen.

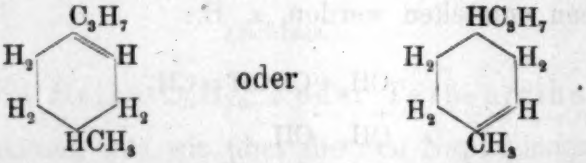
Bis jetzt sind wir bei den Versuchen, Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-4} darzustellen, nur von den Naphtylenen C_8H_{14} und C_9H_{16} ausgegangen. Es hat sich gezeigt, dass sowohl das essigsaure Kali, als auch das Anilin den ganzen Bromwasserstoff aus den Dibromiden dieser Kohlenwasserstoffe nur bei hoher Temperatur abspalten und dass die dabei entstehenden Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-4} hauptsächlich in ihre Polymeren übergehen. Diese Polymerisationsfähigkeit bei hoher Temperatur erinnert in hohem Grade an die Terpene. Den letzten Versuchen zufolge reagiren die höheren Naphtylene leichter; so erhielt Berkenheim vermittelst alkoholischen Kalis aus Menthenbromid einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ (Siedep. 174° bis 176°); ich habe eine isomere Substanz vom Siedep. 162° bis 164° aus Dekanaphtylenbromid erhalten.

Erinnern wir uns aber der sehr wahrscheinlichen Identität des $C_{10}H_{20}$ aus Menthol und Terpin, so kommen wir zu zwei für das Menthol möglichen Formeln:

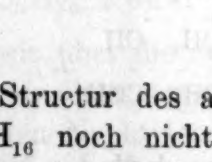


Dem entsprechend ist für Menthen die wahrscheinlichste Structur:

I.



Doch erklärt dies die Structur des aus Menthen erhaltenen Kohlenwasserstoffs $C_{10}H_{16}$ noch nicht zur Genüge und halte ich es für verfrüht, darüber irgend eine Hypothese aufzustellen. Nur sei hier bemerkt, dass die Formel I die Bildung des Terpens von der Formel:



erwarten lässt, d. h. ein Derivat eines Pseudonaphtylens.

Zu dieser Gruppe der Verbindungen gehören augenscheinlich Dihydrobenzoësäurealdehyd und Dihydrobenzoësäure. Eichengrün und Einhorn haben diesen Aldehyd aus Anhydroecgonin erhalten[1]), die bessere Erklärung der Reaction ist aber bei Merling[2]) zu suchen. Der Aldehyd kennzeichnet sich besonders durch leichtes Verharzen mit oxydirenden Agentien.

Welche Stellung nehmen nun die Terpene in Bezug auf diese Reihe ein?

Trotz der zahlreichen Untersuchungen dieser schon längst bekannten Stoffe, reichen unsere Kenntnisse ihrer Structur noch immer nicht über den Bereich der Vermuthungen hinaus. Wallach's ausgezeichnete Arbeiten haben uns mit vielen Derivaten derselben bekannt gemacht, wodurch die Charakteristik der einzelnen Isomeren der Kohlenwasserstoffe von

[1]) Ber. **23**, 2870. [2]) Das. **24**, 3108.

der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$ viel gewonnen hat; doch ist noch nicht Alles klar geworden, wodurch ihre individuellen Eigenschaften bedingt werden. Gegenwärtig sind hauptsächlich die Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{16}$ bekannt, welche meistentheils durch die Formel $C_6H_6\begin{matrix}CH_3\\C_3H_7\end{matrix}$ ausgedrückt werden können. Man kennt für dieselben einige höhere Homologe; so ist kein Grund vorhanden, warum es nicht auch niedrigere Homologe, z. B. $C_6H_6\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$ und dergleichen geben sollte.

A priori betrachtet, können die Terpene selbst, sowie auch deren höhere und niedrigere Homologen, aus ihren Isologen C_nH_{2n} und C_nH_{2n-2} durch aufeinanderfolgende Abtrennung von je zwei Wasserstoffatomen aus dem Kern C_6 [1]) entstehen. Bis sich dieser Uebergang verwirklichen wird, können wir vorläufig eine solche genetische Beziehung nur indirect mit Hülfe der Terpene $C_{10}H_{16}$, als der bekanntesten Stoffe, feststellen, und besteht unsere Aufgabe im vorligenden Falle in dem Beweise, dass die Naphtene und Naphtylene als solche höhere Isologe der Terpene anzusehen sind.

Schon zur Zeit, als die Naphtene unter dem Namen Hexahydrobenzole kaum bekannt waren, kannte man schon den Uebergang von den Terpenen zu den Naphtenen.

Diese Thatsachen, die vereinzelt dastanden und nicht genügend untersucht worden waren, sind vielleicht bei manchem Chemiker sogar in Vergessenheit gerathen. Der Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$ war zuerst von Berthelot aus Terpentin durch Erwärmen mit Jodwasserstoff erhalten worden. Durch Einwirkung von Natrium auf $C_{10}H_{16}2HCl$ erhielt Mongolfier [2]) einen Kohlenwasserstoff, den er mit dem von Berthelot erhaltenen für identisch hielt. Einen Kohlenwasserstoff derselben Zusammensetzung erhielt Weyl [3]) aus Campher mittelst Jodwasserstoffs. Später haben Armstrong und seine Schüler

---

[1]) In unseren Auseinandersetzungen werden wir von der Existenz eines einfachen geschlossenen Ringes aus C_6 in den am besten untersuchten Terpenen ausgehen, indem wir diese Ansicht als eine allgemein angenommene ansehen.

[2]) JB. 1879, S. 575.

[3]) Ber. 1, 94.

solche Substanzen bei verschiedenen Reactionen erhalten, nämlich unter den Produkten der Einwirkung von Zinkchlorid[1]) auf Campher, durch Destillation von Campher mit Jod[2]), durch Bearbeitung des Terpinhydrats und verschiedener Sorten des Terpentinöls mit Schwefelsäure u. s. w. Durch Erwärmen französischen Terpentinöls mit PH_4J erhielt Baeyer einen Kohlenwasserstoff von gleicher Zusammensetzung. Einige dieser Kohlenwasserstoffe sind allem Anscheine nach mit einander identisch, doch ist ihre Individualität im Allgemeinen nicht mit genügender Bestimmtheit festgestellt. Die Reduction des Pinens mittelst Jodwasserstoffsäure ist von Orloff[3]) genauer untersucht worden; die von ihm erhaltenen Isomeren $C_{10}H_{20}$ hatten die Siedepunkte 155°—160°, 160°—162°, 162°—167°. Vor zwei Jahren erhielt Schtschukaroff durch Reduction von Terpinhydrat mittelst Jodwasserstoffsäure ein homogenes Dekanaphten, welches, wie oben gesagt, wahrscheinlich identisch mit Berkenheim's Kohlenwasserstoff und dem von Subkoff aus Naphta erhaltenen war. Für diese Kohlenwasserstoffe hat sich die Bezeichnung Tetrahydroterpene eingebürgert, um, wie es scheint, deren Unterschied von den Hexahydrobenzolen, d. h. den Naphtenen anzuzeigen. Eine solche Ansicht mag ihre Berechtigung gehabt haben, solange die Naphtene noch wenig bekannt waren; gegenwärtig aber geben weder die theoretischen Betrachtungen noch die bekannten Thatsachen genügenden Grund zur Vereinigung der Tetrahydroterpene zu einer besonderen Gruppe.

Die Erfahrung hat gezeigt, dass durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure bei erhöhter Temperatur auf alle Derivate des 6 Kohlenstoffatome enthaltenden Kerns die ringförmige Bindung nicht oder nur äusserst schwer zerstört wird. Hat sich aber in den Tetrahydroterpenen der Ring von 6 Kohlenstoffatomen erhalten, so können sie nichts anderes als Naphtene sein. Könnten sich aber bei dieser Reduction nicht vielleicht auch andere Ringe mit grösserer oder geringerer Anzahl von Kohlenstoffatomen bilden? Eine solche Vermuthung hat aber keine factische Unterlage. Im Gegentheil, alle Betrachtungen

[1]) Ber. 16, 2257 u. 2259. [2]) Das 11, 151.
[3]) Journ. d. russ. chem.-phys. Ges. 15, 45.

führen uns zur Ueberzeugung, dass die Hydroterpene zur Klasse der Naphtene gehören. Dafür spricht ausser ihrem specifischen Gewicht ihr allgemeines chemisches Verhalten.

Umgekehrte Uebergänge von den Naphtenen $C_{10}H_{20}$ zu den schon bekannten Terpenen sind noch nicht verwirklicht worden, doch wird die nahe Beziehung zwischen diesen Gruppen durch den Uebergang der Derivate der Terpene einerseits, des Menthols, unzweifelhaft eines secundären Naphtenalkohols, andererseits in die gleichen Produkte bestätigt, wie Berkenheim gezeigt hat.[1]) Zu demselben Schlusse führen auch die Verwandlungen der Naphten- und Terpenderivate in aromatische Stoffe. Zwar ist diese Umwandlung speciell für Dekanaphtene noch nicht bekannt, doch hat vor kurzem Brühl aus Menthol durch Einwirkung von wasserfreiem Kupfervitriol bei hoher Temperatur gewöhnliches Cymol[2]) erhalten; nun ist aber der Uebergang verschiedener Körper aus der Gruppe der Terpene in dasselbe Cymol oder dessen Isomere eine seit langem bekannte unbestreitbare Thatsache, wie z. B. Darstellung von Para- und Metamethylisopropylbenzol aus Campher, von Paracymol aus den Additionsprodukten des französischen Terpentinöls mit Chlor.[3]) Barbier[4]) erhielt Cymol aus Terpinhydrat durch Einwirkung von Brom und Destillation des erhaltenen Bromids $C_{10}H_{16}Br_2$. Wallach hat gezeigt, dass salzsaures Pinylamin beim Erhitzen ganz glatt in Cymol und Salmiak zerfällt u. s. w. Die Verwandtschaft des Limonens mit Cymol tritt durch die Identität des Carvoxims mit Nitrosolimonen u. s. w. zu Tage. Auf die Umwandlungen einiger Naphtene in aromatische Verbindungen ist schon oben hingewiesen worden. Endlich verdient schon der Umstand Beachtung, dass in verschiedenen ätherischen Oelen Terpene theils mit Naphtenderivaten[5]), theils mit verschiedenen aromatischen Körpern gefunden werden.

Alle diese Thatsachen zusammengenommen weisen deutlich genug auf eine unzweifelhafte verwandtschaftliche Beziehung zwischen den Naphtenen und den Terpenen hin. Man könnte beinahe sagen, dass die Natur selbst unsere Aufmerksamkeit

[1]) Ber. **25**, 686. [2]) Das. **24**, 3374.
[3]) Naudin, Bull. soc. **1882**, S. 110. [4]) Das, **1872**, S. 16.
[5]) Journ. d. russ. chem.-phys. Ges. **23**, 26.

auf diese Beziehungen lenkt, indem sie zu beiden Gruppen gehörige Stoffe manchmal gleichzeitig in einer und derselben Pflanze producirt.

Ausser dem oben erwähnten C_9H_{14} (aus Nononaphten), welches einige Eigenschaften der Terpene besitzt, kann man vielleicht zu den letzteren auch den Kohlenwasserstoff C_8H_{12} rechnen, den Damski[1]), von der Sulfocampholsäure

$$C_8H_{14}\begin{matrix}CO_2H\\SO_4H\end{matrix}$$

ausgehend, dargestellt hatte. Dieser Kohlenwasserstoff absorbirt begierig Sauerstoff, indem er sich verharzt. Ich erwähne noch des von Oudemanns[2]) aus podocarpinsaurem Calcium erhaltenen Carpens, C_9H_{14}. Diese drei Substanzen sind aber zu wenig untersucht worden, als dass man über ihre chemische Natur sichere Schlüsse ziehen könnte.

Bedeutend mehr Anhaltspunkte bietet uns in dieser Beziehung das Cantharen, C_8H_{12}. Es entsteht durch glatte Reaction aus Dijodcantharin nach der Gleichung:

$$C_{10}H_{12}J_2O_3 + 6KOH = C_8H_{12} + 2C_2O_3K_2 + 2KJ,$$

hat den beständigen Siedepunkt 134° und oxydirt sich sehr leicht an der Luft. Gleich Picard[3]), bin ich geneigt, es für ein niedrigeres Homologes der Terpene oder, der früheren Nomenclatur gemäss, Dihydroorthoxylol zu halten, weil es bei der Oxydation durch Salpetersäure Orthotoluyl- und Phtalsäure giebt. Demzufolge wäre das Cantharidin $C_{10}H_{12}O_4$ für ein Dilacton der Naphtenreihe $C_6H_6\begin{matrix}(CH_3)^2\\(CO)^2\\O_2\end{matrix}$ zu halten, dem der Kohlenwasserstoff Tetramethylennaphten, $C_6H_8(CH_3)_4$ entsprechen würde. Die anderen, gegenwärtig bekannten, dihydroaromatischen Kohlenwasserstoffe, die in diese Reihe gehören sollten, bieten nicht die Garantie genügender Reinheit und sind noch zu wenig erforscht worden.

Inwiefern aber unsere hier ausgesprochenen Ansichten mit den anderen Auffassungen der Structur der Terpene im

[1]) Ber. 20, 2959.
[2]) Ann. Chem. 170, 252.
[3]) Ber. 2, 2122 u. 12, 577.

Einklang stehen, ist hier nicht zu entscheiden, auch nicht, in welchem Grade diese oder jene der vorgeschlagenen Formeln, als mehr oder weniger objectiver Ausdruck der bekannten Thatsachen, den Vorzug verdient. Ich erlaube mir nur noch einmal die Meinung zu äussern, dass ich den Satz: die Pinene seien Körper, die blos eine doppelte Bindung enthalten, nicht für streng bewiesen halten kann. Zwar steht meine Meinung im Widerspruch mit den von Brühl und Anderen beobachteten Regelmässigkeiten des molekularen Brechungsvermögens, doch stimme ich darin mit jenen Chemikern überein, die, diesem „Gesetze" seine Berechtigung zugestehend, es dennoch für möglich erachten, über prismatische oder diagonale Formeln des Benzols zu discutiren, während dem Brühl'schen Gesetze zufolge nur eine, die von Kekulé gegebene Formel möglich ist. Bei der Discussion einer Formel ziehe ich vor allem die Summe der chemischen Umwandlungen und Analogien in Betracht.

Um über die Additionsfähigkeit der verschiedenen Terpene ein Urtheil zu gewinnen, ist es gewiss nothwendig, die für die ungesättigten Kohlenwasserstoffe der Paraffinklasse bekannten Thatsachen in Betracht zu ziehen. Nun wissen wir darüber aber Folgendes: obgleich die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-4} drei Mol. Brom addiren, so erkennt man schon in der Reihe C_nH_{2n-2}, vom Acetylen beginnend, dass das erste Paar der Bromatome viel leichter als das zweite addirt und dass die Addition des zweiten Brommoleküls [1]) desto schwerer wird, je complicirter der Kohlenwasserstoff ist. Vom Methylpropylacetylen sagt Hecht geradezu, dass das Tetrabromid, $C_6H_{10}Br_4$, sich nur langsam bildet.[2]) Ueberhaupt ist für die verschiedenen ungesättigten Kohlenwasserstoffe die Sättigungsfähigkeit eine sehr verschiedene. Sogar unter den nächsten Homologen des Aethylens stösst man bei der Aufnahme eines Mol. Halogen auf solche, die gleichzeitig Halogenwasserstoff abspalten, so dass die Reaction eher einer Substitution gleicht; so entsteht z. B. bei der Einwirkung von Chlor auf Isobutylen C_4H_7Cl. Ebenso

[1]) Siehe z. B. Reboul u. Truchot, „Ueber Hexoylen und Decenylen," Ann. Chem. 144, 247.

[2]) Ber. 11, 1050.

verhält sich dem Brom gegenüber ein Gemenge isomerer Cetene, welche man aus Aethal mit P_2O_5 erhält. In Bezug auf die Halogenwasserstoffsäuren lässt die Erfahrung noch deutlicher erkennen, dass die Additionsfähigkeit eines ungesättigten Moleküls sowohl von dessen Structur, wie von der Beschaffenheit der zu addirenden Elemente abhängt. So addiren z. B. die einen der isomeren Butylene und Amylene Chlorwasserstoff leicht bei gewöhnlicher Temperatur, andere nur beim Erhitzen. Ueberhaupt erlaubt die Menge der addirten Halogenwasserstoffmoleküle nicht immer, sichere Schlüsse bezüglich des Grades der Sättigungscapacität des Moleküls zu ziehen.

Auf Grund solcher Thatsachen ist es nicht schwer, sich ungesättigte Kohlenwasserstoffe vorzustellen, welche ihre doppelten und dreifachen Bindungen bei der Addition nicht im gleichen Grade zur Geltung kommen lassen. Wendet man diese Auffassung auf die Terpene an, so kann man zugeben, dass die Schwierigkeit bei der Addition von 4 Bromatomen zu den Pinenen in der relativen Stellung der mehrfachen Bindungen ihren Grund hat.

Liest man neben einander die Beschreibung des Verlaufs der Reaction des Broms auf höhere Acetylene und auf Pinen, so kommt man zu dem Schlusse, dass in beiden Fällen kein Unterschied zu finden ist.

Da das Endprodukt der Einwirkung des Broms auf Pinen, wenn wir uns nicht irren, noch von niemand analysirt worden ist, so kann man über den Verlauf der Reaction nur der Analogie nach urtheilen und, das Pinen dem Acetylen an die Seite stellend, mit gleichem Rechte annehmen, das zweite Molekül Brom addire sich nur schwer und unter theilweiser Abspaltung von HBr, so dass $C_{10}H_{15}Br_3$ neben dem $C_{10}H_{16}Br_4$ entsteht.

Jedenfalls giebt die complicirte Wirkung des Broms auf Pinen kein Recht, zu behaupten, dass sich dieser Kohlenwasserstoff dem Brom gegenüber wie ein zweiatomiger Körper verhält, um so mehr, als quantitative Bestimmungen vorliegen, die ihn als einen vieratomigen charakterisiren.[1])

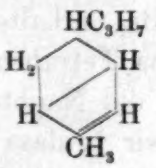
Noch weniger sicheren Aufschluss über die Atomicität der

---

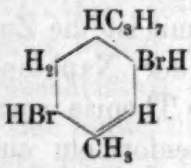
[1]) Tilden, Journ. Chem. Soc. 1888, 882. Schtschukaroff, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. Bd. 23.

Terpene giebt deren Fähigkeit sich mit anderen Elementen oder Gruppen zu verbinden. Im Campher wird eine doppelte Bindung angenommen, dennoch bildet es mit Chlorwasserstoff eine höchst unbeständige Verbindung. Das Limonen addirt 4 Atome Brom und 2 Mol. Chlorwasserstoff, bildet aber kein $C_{16}H_{16}\overset{Cl_2}{(NO)_2}$ sondern nur ein $C_{10}H_{16}\overset{Cl}{NO}$, d. h. verhält sich in diesem, wie in mehreren anderen Fällen so, als besässe es blos eine doppelte Bindung.

Nehmen wir aber an, dass das Pinen wirklich zweiatomig ist. Es ist schon oben auf die mögliche Existenz von Naphtylenen mit diagonalen Bindungen hingewiesen worden. Solche Naphtylene werden entweder gar nicht oder doch nur äusserst schwer addiren, je nachdem diese oder jene Kohlenstoffatome im Inneren des Ringes mit einander in Wechselwirkung getreten sind. Man kann erwarten, dass, falls sich eine Metabindung bildet (ähnlich wie im Trimethylen), diese leichter als die Parabindung sich sprengen lassen würde. Das Vorhandensein einer Parabindung wird von vielen Chemikern im Pinen angenommen, dem sie die Formel



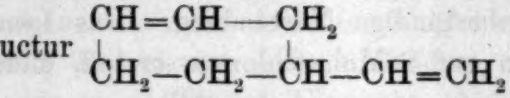
geben. Diese Formel wird nicht als bewiesen angesehen, was ich gern zugebe. Doch ein solcher Kohlenwasserstoff könnte sich z. B. durch Abspaltung von Brom von dem Körper



bilden. Ueberhaupt ist es leicht, von der Formel der Naphtene ausgehend, sich die Bildung einer jeden Formel mit inneren Bindungen vorzustellen.

Ausser den Kohlenwasserstoffen mit zwei doppelten oder einer doppelten und einer diagonalen Bindung im Kern sind, wie schon gesagt, noch andere Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-4}

aus der Klasse der Naphtene denkbar, bei denen sich die eine der doppelten Bindungen in der Seitenkette befindet. So könnte sich aus Aethylhexanaphten ein Kohlenwasserstoff C_8H_{12} von der Structur



bilden.

Solche Isomere dürften sich von den gewöhnlichen Terpenen, in denen die Seitenketten keine Veränderung erlitten haben, nicht wesentlich unterscheiden und würde der grösste Unterschied darin bestehen, dass sie durch den Verlust zweier anderer Wasserstoffatome aus dem Kern oder der Seitenkette nicht aromatische Kohlenwasserstoffe, sondern deren Isomere geben würden. Bei dem Ausscheiden des Wasserstoffs aus dem Kern würde derselbe die Terpengruppirung erhalten, der Kohlenwasserstoff aber würde 6 Atome Brom oder 3 Mol. Bromwasserstoff addiren können, was übrigens von der Structur desselben abhängen muss. Dabei wäre es möglich, dass sich auf Kosten des einen Paares der Wasserstoffatome eine diagonale Bindung bilden könnte. In diesem Falle würde der Kohlenwasserstoff blos 4 Bromatome addiren. Zu der letzten Kategorie gehört vielleicht das unlängst von Wallach[1]) aus $C_{10}H_{17}Br_3$ erhaltene Isomere des Cymols, welches mit Brom nur das Tetrabromid $C_{10}H_{14}Br_4$ giebt.

Alles das hier über die Naphtene und Terpene Gesagte zusammenfassend, sehen wir 1. dass die Terpene leicht in die Naphtene übergehen, 2. dass man, von den Naphtenen oder den Terpenen ausgehend, zu identischen Derivaten gelangt, 3. dass sowohl die Naphtene als auch die Terpene in die ihnen entsprechenden aromatischen Kohlenwasserstoffe oder deren Derivate übergehen. Damit ist die Zugehörigkeit der Terpene zur allgemeinen Klasse der Naphtene in bestimmter Weise festgestellt, was auch die Theorie voraussehen liess, indem sie die Ableitung aller Terpenformeln aus den Formeln der entsprechenden Naphtene gestattet.

Die isologe Reihe der Naphtene C_nH_{2n-4} kann demnach die allgemeine Benennung Terpenreihe erhalten, ebenso, wie C_nH_{2n-2} Naphtylenreihe heisst. Die heutigen Terpene

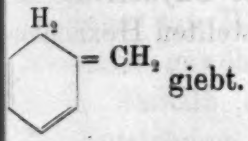
---

[1]) Ann. Chem. 264, 27.

bilden blos eine aus den Isomeren von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$ bestehende Gruppe.

Die Reihe C_nH_{2n-6}.

Diese isologe Reihe ist die Benzolreihe, obgleich Verbindungen von dieser allgemeinen Formel existiren, die den aromatischen blos isomer sind und sich von ihnen scharf unterscheiden. Zu solchen Pseudobenzolen gehört auch Tropiliden, C_7H_8, dem Merling[1]) die Formel



giebt. Tropiliden bildet ein Bromid

welches sehr leicht verharzt. Dies erinnert an die Terpene. Ohne die Pseudobenzole weiter zu berücksichtigen, wenden wir uns zu den ersten Benzolen, da unsere Aufgabe darin besteht, zu zeigen, dass die Klasse der Naphtene eine Uebergangsklasse zwischen Paraffin- und Benzolverbindungen ist.

Wir haben schon eine genügende Anzahl von Beispielen der Uebergänge von den Naphtenen oder deren Derivaten vom Typus C_nH_{2n}, C_nH_{2n-2} und C_nH_{2n-4} zu den aromatischen Verbindungen angeführt. Der umgekehrte Uebergang wird durch Additionsreactionen bewirkt, von denen am besten die Hydrogenisation bekannt ist.

Den Arbeiten Graebe's und namentlich Baeyer's verdanken wir hauptsächlich die Bekanntschaft mit den stufenmässigen Uebergang der aromatischen Stoffe zu dem Grenzverbindungen vom Typus C_nH_{2n}. Baeyer's Dihydroterephtalsäure, welche die Fähigkeit besitzt, 2HBr und 4 Bromatome zu addiren, gehört augenscheinlich dem Typus der Terpene an, die mit Leichtigkeit vier einwerthige Elemente aufnehmen, während Dihydrophtalsäure bloss 2 Bromatome addirt.

Wir können nicht umhin, noch einmal des Succinylbernsteinsäureäthers zu erwähnen, welcher zugleich einen interessanten Fall einer Synthese und eines Ueberganges von den Paraffinen zu den Naphtenen bietet, mittelst einer Reaction,

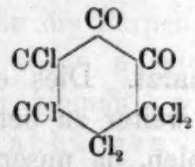
[1]) Ber. 24, 3168.

die nicht durch Umlagerungen complicirt wird. Seinen Umwandlungen zufolge ist seine Formel unzweifelhaft

$$\begin{array}{l} CH_2-CO-CH-CO_2Ae \\ | \qquad\qquad\quad | \\ CH-CO-CH_2 \\ | \\ CO_2Ae \end{array},$$

diejenige eines Diparaderivats des Hexanaphtens vorstellend.[1])

Neuerdings hat Zincke[2]) im Verein mit seinen Schülern noch einen Uebergang aus der Benzolreihe zu den Naphtenderivaten mittelst Addition von Chlor an die Oxyderivate des Benzols bewerkstelligt. Dem von ihm dargestellten Hexachlor-o-Diketohexen giebt er die Structur



und hält sowohl dieses, wie auch das ihm entsprechende p-Derivat und das Pentachlormetadiketon, für Derivate des Tetrahydrobenzols, das er der Kürze wegen R-Hexen nennt. Offenbar sind dies Derivate des Hexanaphtylens, und demnach kann das erstere als o-Diketohexachlornaphtylen bezeichnet werden.

Die Unfähigkeit dieser Körper, die fehlenden zwei Chloratome zu addiren, lässt sich durch die Anhäufung negativer Elemente im Molekül erklären, ähnlich wie C_2Cl_4 im $C_2Cl_4Br_2$ mit Brom sich sehr lose verbindet. Aus demselben Grunde findet bei der Einwirkung oxydirender Stoffe, wie z. B. des Aetzkalis, so leicht Sprengung des Kohlenstoffringes statt, unter Bildung von Verbindungen, die zur Paraffinklasse gehören. Bei anderen Reactionen dagegen, wie z. B. bei Reduction oder bei der Einwirkung von PCl_5, kehren diese Verbindungen leicht zum Benzoltypus zurück, z. B. Benzolhexachlorid $C_6H_6Cl_6$ oder Quercit und Inosit.

---

[1]) Vor Kurzem hat Kijner einen neuen Beweis der Parastellung der Ketongruppen gegeben, indem er aus Diketohexamethylen das entsprechende Chlorid und aus diesem ein Paradichlorbenzol dargestellt hat. (Unveröffentlichte Arbeit.)

[2]) Ann. Chem. 267, 1.

Die in dieser Betrachtung angeführten Beispiele veranschaulichen deutlich genug das Verhältniss der Naphtene zu den Benzolen. Wie in der Terpenreihe, so auch hier, ist leicht zu ersehen, dass man, die Formel der Naphtene zum Ausgangspunkte nehmend, zu jeder beliebigen für das Benzol vorgeschlagenen Formel gelangen kann. Am einfachsten scheint der Uebergang zu Kekulé's Formel, weil sie am besten dem entspricht, was wir von der Bildung der ungesättigten Verbindungen in der Paraffinklasse, wo diese Reaction hinlänglich genau studirt worden ist, wissen. Bei letzteren findet die Abspaltung von Wasser oder Halogenwasserstoff im Innern des Moleküls gewöhnlich ohne Schliessung der Kohlenstoffkette statt, deshalb erscheint unseren theoretischen Vorstellungen die Entstehung der aromatischen Verbindungen durch die Bildung dreier symmetrischer doppelter Bindungen plausibler als durch diagonale Bindungen.

Wie schon gesagt, hatten wir nicht die Absicht, in diesem kurzen Abrisse alle zu den Naphtenen gehörigen Verbindungen aufzuzählen, doch lassen schon diejenigen, die wir genannt haben, zur Genüge erkennen, dass diese Klasse ein Recht hat, in dem allgemeinen System der organischen Verbindungen eine selbständige Stellung einzunehmen. Es ist zu hoffen, dass ein genaueres Studium derjenigen Naphtenderivate, die sich ihrer Structur nach mehr dem Benzol nähern, auch auf die Structur des letzteren ein helleres Licht werfen wird.

Es ist nicht zu leugnen, dass die Beziehungen einiger Naphtengruppen zu einander, wie z. B. der Terpene zu den Naphtylenen, in den Einzelheiten noch weiterer Aufklärung bedürfen, die wir von denjenigen Untersuchungen zu erwarten haben, welche hauptsächlich auf die Erforschung der Structur der Terpene gerichtet sein werden. Die genetischen Verhältnisse vieler Körper in der aromatischen Reihe sind jedoch nicht mit grösserer Sicherheit festgestellt. So z. B. giebt es nur eine kleine Anzahl von Reactionen, welche die eigentlichen Benzolderivate mit den Naphtalin- oder Anthracenderivaten verbinden. Trotzdem aber wird der gemeinschaftliche Charakter, der ihnen durch die Gegenwart des Benzolkerns verliehen wird, mit vollem Recht als genügend angesehen, um sie als zu einer allgemeinen Klasse gehörig zu betrachten. Gegenwärtig finden

die verschiedenen Verbindungen der Naphtengruppe in der allgemeinen Klassification keinen bestimmten Platz; sie sind theils zu den Fettkörpern, theils zu den aromatischen Körpern gerechnet worden. So sind in dem ausgezeichneten Handbuche von Beilstein einige Dihydro- und Tetrahydroderivate der aromatischen Verbindungen in die Klasse der Fettkörper, andere aber neben Benzolderivaten abgehandelt. Renard's C_7H_{14} und C_8H_{16}, die er als Hydrobenzole betrachtet, sind z. B. als Heptylen und Oktylen neben anderen Olefinen beschrieben. Renard's Hepten und Tetrahydroxylol stehen in der Gruppe der Acetylene und Allene, während Wreden's Tetrahydroisoxylol neben das Isoxylol gestellt ist. Alle Hexahydroderivate der Kohlenwasserstoffe sind zugleich mit den ihnen entsprechenden aromatischen Kohlenwasserstoffen beschrieben, die Tetra- und Hexahydrophtalsäuren aber unter die Fettkörper gerechnet, während die Tetra- und Hexahydroterephtalsäuren neben die Phtalsäuren zu stehen gekommen sind. Die Terpene sind als besondere Gruppe hinter der aromatischen Klasse beschrieben, ihre Hydroderivate aber, sowie auch die Camphersäuren, in die Klasse der Fettkörper gesetzt worden u. s. w. In vielen Lehrbüchern ist von den Terpenen häufig am Ende des Systems die Rede, dort, wo gewöhnlich die Stoffe beschrieben werden, die noch nicht in die allgemeine Klassification aufgenommen worden sind.

Eine solche Unbestimmtheit in der Klassification dieser Verbindungen lässt keine richtige Ansicht über die chemische Natur derselben erkennen. Diese Unbestimmtheit ist das Erbtheil einer nahen Vergangenheit und entspricht nicht mehr den jetzt bekannten Thatsachen. Obgleich die Erforschung der Klasse der Naphtene eben erst begonnen hat, so können ihre Gruppen-Eigenschaften in allgemeinen Zügen schon jetzt zusammengefasst werden.

Ausser einer ziemlich grossen Anzahl von Körpern, die schon jetzt zur Klasse der Naphtene gerechnet werden, darf man annehmen, dass einige der schon bekannten Stoffe, die bisher in der allgemeinen Klassification noch keinen Platz gefunden haben, bei näherer Untersuchung sich als Derivate der Naphtene erweisen werden. Offenbar kann man durch Synthesen neue Derivate dieser Klasse zuführen. Der Versuch,

in die Naphtene die Alkyle einzuführen, hat keine vollkommen günstigen Resultate geliefert, doch hat Ijewskoi aus Oktonaphtyljodid Dioktonaphtenyl, $C_{16}H_{30}$, Siedep. 271°—274°, $D\frac{16°}{0°} = 0{,}8609$, erhalten. Dioktonaphtenyl und seine künftigen Analogen stehen in demselben Verhältnisse zu den Naphtenen, wie Diphenyl zum Benzol. Es scheint mir möglich zu sein, dass die wasserstoffärmeren höheren Fractionen der kaukasischen Naphta ähnliche Kohlenwasserstoffe liefern werden, die sich in der Natur durch Oxydation bilden. Auf dasselbe weisen die Resultate eines Versuches, dessen wir schon erwähnt, die Oxydation der Naphtene mittelst Chamäleonlösung, hin.

In den letzten Jahren haben die Verbindungen, deren Vorgänger die hydroaromatischen Körper Berthelot's, Graebe's, Baeyer's und Wreden's sind, mehr und mehr die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich gelenkt. Diese kurze Skizze bezweckt nützlich zu sein durch Zusammenfassen der wichtigsten hierher gehörenden Thatsachen, die in der täglich anwachsenden Literatur nur zu leicht unbemerkt bleiben, zusammen aber ein Gebiet vorstellen, das in nicht allzu ferner Zukunft einen wichtigen Platz in der organischen Chemie beanspruchen wird.

Ausser den Derivaten des Hexamethylens sind auch noch Kohlenwasserstoffe, hauptsächlich aber Carboxylverbindungen, bekannt, deren Kohlenstoffkerne analog gebaut sind, aber entweder mehr oder weniger Kohlenstoffatome zählen — die sogenannten Polymethylenverbindungen. Bald nach dem Bekanntwerden der berühmten Theorie des Benzols von Kekulé wurde von einigen Chemikern wiederholt die Meinung ausgesprochen, dass ein geschlossener Ring nur aus 6 Kohlenstoffatomen bestehen könne. Jetzt kennen wir Kerne von 3, 4, 5, 6 und 7 Kohlenstoffatomen, und nur Versuche können uns über die hier mögliche Grenze belehren. Von einem jeden dieser Kerne ausgehend, kann man homologe und isologe Reihen entwickeln, welche ebenso um denselben gruppirt werden, wie die Naphtenverbindungen sich um das Hexanaphten, oder das Naphten par excellence, gruppiren.

In dem oben erwähnten allgemeinen Ueberblick rechneten wir alle diese Verbindungen zur allgemeinen Klasse der Naphtene, indem wir in diese Bezeichnung alle Polymethylenverbindungen einschlossen. Vielleicht aber wird sich das als nicht ganz angemessen erweisen, da die Benennung Polymethylene schon für die Derivate der Ringe mit 3, 4, 5 und 7 Kohlenstoffatomen sich eingebürgert hat. Es ist zwar zu bemerken, dass die Benennungen: Tetramethylen-, Pentamethylenverbindungen u. s. w., nicht besonders glücklich gewählt sind. Die Trimethylendicarbonsäuren, das Dimethylpentamethylen und dergleichen erinnern an das Trimethylenbromid und Pentamethylenglycol, Substanzen von ganz anderer Structur. Um besonders für Studirende Missverständnisse zu vermeiden, wäre es wünschenswerth, für die Stammgruppen besondere, obgleich empirische Namen auszusuchen. Deshalb behielt ich die Bezeichnung Tetrylendicarbonsäure für meine Säure, welche mit der Perkin'schen Säure einen allgemeinen Tetramethylenkern enthält.[1])

Ob wir diese Kohlenwasserstoffe in Naphta oder ihre Derivate in anderen Naturprodukten finden werden, können blos künftige Forschungen zeigen, doch liegt kein Grund vor, a priori zu behaupten, in der Natur bildeten sich nur Verbindungen mit einem Ringe von 6 Kohlenstoffatomen, nachdem wir die anderen in unseren Laboratorien auf künstliche Weise gewonnen haben.

Die erste hierher gehörende Verbindung war das Trimethylen von Freund. Später publicirten Markownikoff und Krestownikoff[2]) eine Untersuchung über die Tetrylendicarbonsäure $\begin{matrix} CH_2—CHCO_2H \\ | \quad\quad | \\ CO_2HCH—CH_2 \end{matrix}$. Darauf erschien nach ziemlich geraumer Zeit eine ganze Reihe von Arbeiten Perkin's jun. Dank diesen höchst interessanten Untersuchungen

---

[1]) Nach dem Vorschlag des Genfer „Nomenclatur-Congresses" wird die Bezeichnung der „Naphtene" aus den Namen der ihnen entsprechenden gesättigten Kohlenwasserstoffe mit dem Praefix „Cyclo" gebildet, und so jedes Missverständniss vermieden: Trimethylen ist Cyclopropan, Pentamethylen Cyclopentan etc. E. v. M.

[2]) Ann. Chem. 208, 333.

hat sich die Anzahl der hierher gehörigen Verbindungen derartig vergrössert, dass es möglich wird, einen Vergleich zwischen ihnen und den Naphtenen zu ziehen. Wenn man die kurzen Beschreibungen der Monocarbonsäuren von Perkin liest, so fällt unwillkürlich die Aehnlichkeit der äusseren Eigenschaften derselben mit denen der Naphtensäuren auf. Eine genauere Bekanntschaft mit dem Trimethylen und dessen Derivaten führt aber auch noch zu einigen anderen Betrachtungen.

Das Trimethylen addirt Brom äusserst schwer, und giebt mit Chlor nur das Substitutionsprodukt C_3H_5Cl, mit Jodwasserstoff aber ziemlich leicht normales Propyljodid. Ganz ähnlich verhält sich die Trimethylendicarbonsäure $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C(CO_2H)_2$.

Fittig's Beobachtungen zufolge addirt sie sehr schwer Brom, verbindet sich aber leicht mit Bromwasserstoff, indem sich im ersten Falle Dibromäthylmalonsäure, im zweiten Monobromäthylmalonsäure bildet. Tetramethylen ist noch unbekannt, aber alle seine bekannten Dicarbonsäuren addiren weder Brom noch Bromwasserstoff. Ebenso verhält sich das Pentamethylen. Daraus kann man schliessen, dass der Trimethylenring verhältnissmässig weniger beständig ist. Es ist höchst wahrscheinlich, dass die Beständigkeit mit der Annäherung an das Hexamethylen oder Naphten zunimmt, und sind vielleicht für die Tetramethylenverbindungen einige Fälle von Ringsprengungen möglich. Unsere Untersuchungen über die aus Suberon erhaltenen Derivate des Heptamethylens haben gezeigt, dass letzteres unter gewissen Umständen Derivate des Toluols geben kann, dass also der aus 7 Kohlenstoffatomen bestehende Ring in den sechsatomigen übergeht. Vom Jodid $C_7H_{13}J$ ausgehend erhielt ich in einem Falle Heptanaphten, im andern Heptamethylen, welches in Pentabromtoluol übergehen kann.[1])

Zum Schluss führe ich einige Polymethylenverbindungen an, um deren Siedepunkte zu vergleichen. Leider sind die specifischen Gewichte in den meisten Fällen unbekannt.

---

[1]) Unveröffentlichte Untersuchung.

C_5H_{10} 35°	C_6H_{12} 69°	C_7H_{14} 117°
Pentamethylen	Hexamethylen	Heptamethylen
$C_4H_7CH_3$ 39°—42°	$C_5H_9CH_3$ 70°—71°	$C_6H_{11}CH_3$ 97°

$$\times\ C_5H_8\begin{matrix}CH_3\ 1\\C_2H_5\ 2\end{matrix}\ -124°$$

$$\times\ C_6H_{10}\begin{matrix}CH_3\ 1\\C_2H_5\ 2\end{matrix}\ -150°—152°$$

$$C_7H_{12}\begin{matrix}CH_3\ 1\\CH_3\ 2\end{matrix}\ -153°—154°$$

Alle diese Kohlenwasserstoffe, das Hexahydrobenzol und das Hexahydrotoluol ausgenommen, sind synthetisch erhalten worden. Bemerkenswerth ist die geringe Differenz der Siedepunkte bei den Isomeren mit verschiedenen Ringen. Doch steht in dieser Hinsicht das von mir aus Suberonylalkohol dargestellte Heptamethylen ganz vereinzelt da. Wenn aber der aus 7 Kohlenstoffatomen bestehende Ring sich durch einen erhöhten Siedepunkt auszeichnet, so musste auch das o-Dimethylheptamethylen Perkin's einen viel höheren Siedepunkt besitzen, als das isomere o-Methyläthylhexamethylen. In Betreff dieser Anomalie kann ich die Bemerkung machen, dass die mit × bezeichneten Kohlenwasserstoffe durch Erhitzen ihrer Jodide mit Jodwasserstoff über 200° erhalten wurden und dass ich gefunden habe, dass Heptamethylenjodid unter diesen Umständen den Kohlenwasserstoff C_7H_{14}, Siedep. 98°—101°, giebt. Für die Monocarbonsäuren lässt sich noch keine Regelmässigkeit für Homologe mit verschiedenen Kernen erkennen, wie aus den Beispielen der Tri-, Tetra- und Hexamethylenmonocarbonsäuren ersichtlich ist:

$C_5H_5CO_2H$, Siedep. 160°, $C_4H_7CO_2H$, Siedep. 194°,
$C_6H_{11}CO_2H$, Siedep. 232°—233°.

In unserer ersten, im Verein mit W. Ogloblin 1883 unter dem Titel „Untersuchungen über die kaukasische Naphta" veröffentlichten Schrift sagten wir zum Schlusse Folgendes[1]): „Im höchsten Grade an die Grenzkohlenwasserstoffe erinnernd, bilden die Naphtene eine ganz selbständige und an Repräsentanten sehr reiche Gruppe von Verbindungen. Letztere zum

[1]) Ann. chim. [6] 2, 482.

Ausgangspunkt nehmend, hat man die Möglichkeit, eine Menge neuer Derivate zu erhalten, die ihrem Charakter nach in vielen Beziehungen den Derivaten der Fettreihe analog sein werden und dabei auch bis zu einem gewissen Grade an die aromatischen Verbindungen erinnern. Ihrer Structur nach gehören sie augenscheinlich zu denjenigen Verbindungen, für welche die moderne Chemie, um die Eigenthümlichkeit derselben zu erklären, eine sogenannte geschlossene Kette annimmt, so dass sich das Hauptinteresse bei den Forschungen über Naphtene auf die Erkennung dieses ursprünglichen Ringes, aus welchem die übrigen Glieder der homologen Reihen erhalten werden können, richtet. Gegenwärtig lässt sich noch schwer etwas Bestimmtes über die Structur dieses Ringes sagen, doch ist er wahrscheinlich unter den niedrig siedenden Kohlenwasserstoffen der Naphta und vielleicht sogar unter den gasförmigen zu suchen. A priori kann man sich mehrere solche Kerne vorstellen, und es ist kein factischer Grund vorhanden, die Naphtene als eine einzige Reihe von Isomeren, gleich den Homologen des Benzols, zu betrachten. Jedenfalls stellen sie ein weites, vielversprechendes Gebiet vor, auf welchem es vielen Chemikern möglich sein wird, Material zu ihren Arbeiten zu finden."

Diese vor 10 Jahren geschriebenen Sätze können auch jetzt wiederholt werden, aber nicht in Gestalt von Vermuthungen, sondern auf Grund seither gewonnenen experimentellen Material, als etwas Bekanntes, Thatsächliches. Solche niedrigere Polymethylenverbindungen, deren Existenz früher Manchem unmöglich schien, sind jetzt schon bekannt. Leider sind diese Kohlenwassenwasserstoffe, ausser dem Trimethylen, in ihren Umwandlungen ebenso wenig erforscht, wie es die Hexahydrobenzole vor 10 Jahren waren, was die Feststellung ihrer An- oder Abwesenheit in den von uns erhaltenen Naphtenen schwierig macht.

In dem Maasse, als die Zahl der zu den Naphtenen gehörenden Körper zunimmt, wächst auch das Interesse an der Erforschung derselben. Sowohl das todte wie auch das lebendige Naturreich liefert ein reichhaltiges Material zur allseitigen Erforschung dieser Stoffe, die sich in mancher Hinsicht durch einen neuen eigenthümlichen chemischen Charakter auszeichnen.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass die hier ausgesprochenen Ansichten in mancher Hinsicht einer Aenderung bedürfen, doch ist gerade unser Zweck, durch diese Schrift die allgemeine Aufmerksamkeit auf die Erforschung dieser vielversprechenden Klasse von Körpern zu lenken.

Moskau, im April 1892.

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CIX. Ueber die quaternären Ammoniumbasen der Chinolinreihe;

von

Ad. Claus.

Unsere Untersuchungen[1]) über die Umsetzungen, welchen die Halogenalkylate der Oxychinoline unter der Einwirkung von Alkalien und von Silberoxyd anheimfallen, haben wohl einwandfrei festgestellt, dass aus gewissen Chinolinderivaten wirkliche quaternäre Ammoniumhydroxyde erhalten werden, welche sich scharf durch die, solche Ammoniumoxydhydrate allgemein charakterisirenden Eigenschaften kennzeichnen und sich ausser Anderem namentlich durch ihre Unlöslichkeit in Aether von denjenigen Basen unterscheiden, welche das Chinolin selbst, sowie seine einfachen halogenisirten, nitrirten etc. Derivate, bei der gleichen Zersetzung ihrer Halogenalkylate entstehen lassen.

Dass die letzteren, durch ihre Löslichkeit in Aether ausgezeichneten quaternären Basen, auch wenn ihre Salze wieder mit den Alkylaten identisch sind, doch nicht ebenfalls Ammoniumhydroxyde sein können, sondern, wie ich schon seit lange immer betont habe, eine besondere Art von Ammoniumbasen repräsentiren, wird wohl vernünftiger Weise jetzt von Niemandem mehr in Abrede gestellt werden

[1]) Claus u. Howitz, dies. Journ. [2] 43, 505 ff. u. 45, 237 ff.

können, seitdem es mir und Howitz[1]) gelungen ist, aus den Alkylaten bestimmter Chinolinderivate — besonders des ana-Oxy-p-chlorchinolins und des p-Methoxychinolins — beide Arten von Ammoniumbasen beliebig zur Entstehung zu bringen: nämlich das in Aether durchaus unlösliche Ammoniumhydroxyd jedesmal durch Umsetzung mit Silberoxyd, das in Aether leicht lösliche Alkylenchinolinium durch Umsetzung mit Alkalien. — Beide Basenarten, die sich übrigens auch sonst in ihren Eigenschaften, z. B. in ihrer Oxydirbarkeit, sowie in der Fähigkeit Alkoholate zu bilden, wesentlich unterscheiden, führen andererseits nicht nur in ihren Salzen wieder zu den gleichen Alkylaten, sondern durch Behandeln des mit Silberoxyd erhaltenen Ammoniumhydroxydes mit Alkalilauge lässt sich diese Base auch direct in die andere in Aether lösliche Ammoniumbase überführen.

Wie man sieht, wird durch den Eintritt einer Hydroxylgruppe in den Benzolring für ein Wasserstoffatom auf die basischen Functionen des Chinolinstickstoffs ein wesentlicher Einfluss ausgeübt, der je nach der Stellung, welche der Hydroxylrest einnimmt, in verschiedener, mehr oder weniger durchgreifender Weise zur Geltung kommt, aber auch dadurch, dass der Wasserstoff des Hydroxyls durch einen Alkylrest ersetzt wird, in gewissem Sinn — wie das namentlich für das p-Oxychinolin prägnant nachgewiesen ist — wieder abgeschwächt werden kann. — In Verfolgung dieser Betrachtungen kommt man naturgemäss zu der Vermuthung, dass wohl auch andere Substituenten, vielleicht wenn ihrer mehrere in richtiger Combination und in bestimmten Stellungsbeziehungen zusammenwirken, zu ähnlichen Veränderungen in der Umsetzungsfähigkeit und in dem Reactionsvermögen des Stickstoffatomes Veranlassung sein möchten; und so entwickelt sich dann ganz natürlich folgender Gedankengang:

Wenn ich von vornherein die Entstehung der in Aether löslichen Ammoniumbasen, die ich jetzt als Alkylidenchinoline bezeichne, in der Art erklärt habe, dass bei der Einwirkung von Alkalien auf die betreffenden Halogenalkylate

[1]) Dies. Journ. [2] **43**, 518 u. **45**, 254 ff.

Halogenwasserstoff abgespalten wird, so hat die von mir und Howitz[1]) neuerdings festgestellte Umsetzung, welche das p-Methoxychinolinmethylhydroxyd bei der Einwirkung von Alkali erleidet, zweifellos die Thatsache gelehrt, dass derartige in Aether lösliche Alkylenammoniumbasen auch aus den fertig gebildeten und als solche existenzfähigen Ammoniumoxydhydraten entstehen können; und es legt sich damit der Gedanke nahe, dass eventuell immer aus den Alkylaten der Chinolinreihe bei der Zersetzung durch Alkalien wie durch Silberoxyd zuerst, d. h. im ersten Moment der Einwirkung, die quaternären Ammoniumhydroxyde gebildet werden und nur je nach den speciellen Beziehungen ihrer Zusammensetzung mehr oder weniger leicht und mehr oder weniger schnell die weitere Umwandlung in die in Aether löslichen Ammoniumbasen erleiden möchten. Wie nun dieser secundäre Vorgang in den meisten, seit lange bekannten Fällen — so vor Allem für das Chinolin selbst und für die einfachen halogenisirten und nitrirten Derivate derselben — sofort eintritt und also mit der ersten Einwirkung des Alkalis scheinbar unmittelbar zusammenfällt, so dass die ganze Reaction in dem einzigen Vorgang einer Halogenwasserstoff-Entziehung zu bestehen scheint; wie aber anderer Seits für die neuerdings von mir und Howitz dargestellten quaternären Alkylhydroxyde bestimmter Oxychinoline[2]) eine derartige Ueberführung in die correspondirenden, in Aether löslichen Ammoniumbasen gar nicht möglich ist, oder wenigstens nur sehr schwer und unter bis jetzt noch nicht zugänglichen Umständen zu erreichen sein dürfte; — so ist zu erwarten, dass sich gewisse Zusammensetzungsverhältnisse werden finden lassen, die gewissermassen das Mittel zwischen diesen beiden Extremen repräsentiren und gestatten werden, bei der Umsetzung mit Alkalien an derselben Substanz und in derselben Reactionsflüssigkeit die beiden Arten von quaternären Ammoniumbasen nach einander zu beobachten, wenn der Uebergang des primär entstehenden Ammoniumhydroxydes in die zweite Ammoniumbase

[1]) A. a. O.
[2]) Z. B. das p Oxychinolin.

durch gewisse Umstände ebenso gut verhindert, oder wenigstens für einige Zeit verzögert, wie auch anderer Seits durch andere Verschiebungen beliebig hervorgerufen werden kann.

In der That scheinen wir in dieser Hinsicht mit dem vor einigen Jahren von mir und Decker dargestellten ana-Nitro-γ-bromchinolin[1]) ein besonders günstiges Untersuchungsmaterial getroffen zu haben, für welches die Combination von γ-ständigem Brom und anaständiger Nitrogruppe in der angedeuteten Weise wenigstens bis zu einem gewissen Grad die erwartete Reactionsfähigkeit zu gewähren scheint.

Wie schon in unserer soeben erwähnten Untersuchung (S. 308) des Ausführlichen hervorgehoben ist, liefert das Jodmethylat dieses ana-Nitro-γ-bromchinolines bei der richtigen vorsichtigen Zersetzung mit Alkalien (auch mit Ammoniak) eine in schönen gelben Nädelchen krystallisirende Ammoniumbase, die sich beim Schütteln der Reactionsflüssigkeit mit Aether oder mit Benzol leicht in diesen Lösungsmitteln auflöst und aus diesen intensiv gelb gefärbten Lösungen beim langsamen Eindunsten in schönen, durchsichtigen, gelben, oft centimeterlangen Säulen anschiesst. — Die damals mit diesen Krystallen in meinem Laboratorium von Hrn. Decker ausgeführten Analysen haben unter einander im Ganzen recht gut stimmende Zahlen ergeben, die aber der Formel eines Ammoniumhydroxydes zweifellos nicht entsprechen, vielmehr, wie ich a. a. O. besonders erörtert habe, entschieden auf die Zusammensetzung einer durch Oxydation theilweise veränderten Ammoniumbase hinweisen.

Dem gegenüber sind kürzlich von Hrn. Decker in einer neueren Untersuchung zwei Analysen eines unter ganz ausserordentlichen Vorsichtsmassregeln und Versuchsbedingungen dargestellten Präparates veröffentlicht, deren Zahlen mit der Formel eines Nitrobromchinolinmethylhydroxydes genau übereinstimmen. Ob, resp. inwieweit diese Zahlen allein überhaupt Etwas beweisen können, darüber wird man in Zweifel sein müssen, wenn man in Betracht zieht, dass das analysirte Präparat direct aus ausserordentlich verdünnter, eiskalter wäss-

[1]) Dies. Journ. [2] **39**, 303.

riger Lösung ausgeschieden, nicht umkrystallisirt und nur bei gewöhnlicher Temperatur, wenn auch im Vacuum, getrocknet war. — Giebt man aber Hrn. Decker das Resultat seiner neueren Analysen als beweisend zu, dann hat er in Betreff der in Aether löslichen quaternären Chinoliniumbasen das gerade Gegentheil von dem bewiesen, was er beweisen zu können glaubte und zu beweisen wohl auch beflissen war: Denn dass in den von ihm analysirten gelben Krystallen nicht die in Aether lösliche Base schon repräsentirt ist, sondern dass dieselbe eine ganz andere Substanz ist und erst aus den ersteren beim anhaltenden Kochen mit Aether gebildet wird: — das geht aus Hrn. Decker's eigenen Beschreibungen[1]) auf das unzweideutigste hervor. — So würde man eventuell zu der oben angedeuteten Ansicht gelangen, dass aus diesem Jodmethylat als primäres Produkt der Umsetzung mit Basen das wirkliche Ammoniumoxydhydrat entsteht, dass dasselbe auch unter besonderen Vorsichtsmassregeln isolirt und zur Analyse gebracht werden könnte, dass es aber unter den verschiedensten Umständen leicht in die in ätherlösliche Ammoniumbase übergeht. Und aus den Decker'schen Analysen würde sich damit ein weiterer, wenn auch indirecter Beweis dafür ergeben, dass diese in Aether löslichen Basen (so, wie ich es immer behauptet habe) nicht die Ammoniumhydroxyde sind.

Uebrigens lassen sich für das Jodmethylat des ana-Nitro-γ-bromchinolins beim vorsichtigen Reagiren mit Alkalien unter bestimmten Versuchsbedingungen auch noch andere Erscheinungen mit aller Sicherheit zur Beobachtung bringen, die ganz unverkennbar beweisen, dass die in Aether lösliche, gelbe Nadeln bildende Ammoniumbase nicht das directe Umsetzungsprodukt dieser Reaction ist, sondern erst in zweiter Linie gebildet wird aus einer primär entstandenen Verbindung, welche sehr wenig beständig ist und daher bis jetzt noch nicht isolirt und auch noch nicht zur directen Untersuchung gebracht werden konnte.

Trägt man bei gewöhnlicher Temperatur in eine 10—20-procentige Natron- (oder Kali-)lauge eine lauwarme wässrige

[1]) Dies. Journ. [2] 45, 180.

Lösung des Jodmethylates ein, so verschwindet der jedesmal für einen Augenblick erkennbare gelbe Niederschlag sofort wieder, und wenn man nicht mehr als etwa 1 Gewichtstheil Jodmethylat auf 20 Gewichtstheile Natronhydrat einträgt, so resultirt zunächst eine klare, intensiv rothe Lösung, aus der beim Stehen im verschlossenen Gefäss meist schon nach ganz kurzer Zeit eine zusehends zunehmende Krystallisation von hellgelben, durchsichtigen, oft centimeterlangen Nadeln sich auszuscheiden beginnt. Diese Krystalle lösen sich in Alkalien nicht wieder auf, werden dagegen von Aether und von Benzol leicht zu intensiv gelben Lösungen aufgenommen und schiessen aus diesen Lösungen beim Eindunsten, wie oben beschrieben, wieder in denselben Formen an. — Wird zur Umsetzung des Jodmethylates eine concentrirtere Lauge, etwa 40proc. Natronlauge angewendet, so tritt nur für sehr geringe Mengen des Jodmethylates Auflösung ein, die weiter zugesetzte gelbe wässrige Lösung des letzteren giebt zwar ebenfalls sofort, sobald sie mit dem Alkali zusammenkommt, zu einem auffallenden Farbenumschlag in ein lebhaftes Roth Anlass, allein diese rothe Farbe ist nicht der Flüssigkeit eigen, sondern rührt von einem krystallinischen, dunkelrothen Niederschlag her, den man unter Umständen, wenn die Versuchsbedingungen[1]) günstig getroffen sind, in Form von prachtvoll glitzernden Krystallblättchen ausgeschieden erhält. Diese specifisch schweren Krystalle setzen sich in der Natronlauge[1]), die kaum gefärbt ist, allmählich zu Boden und halten sich, so von der Luft abgeschlossen, wenn keine Erwärmung eintritt, längere Zeit, mehrere Tage unverändert, dann aber erleiden sie doch nach und nach Zersetzung und verwandeln sich mit der Zeit vollständig in die oben beschriebenen gelben Krystalle

[1]) Wendet man für die Zersetzung des Jodmethylates noch stärkere, etwa 50proc. Kalilauge an, so entsteht gleichfalls die Ausscheidung solcher dunkelrother Krystalle; diese sinken aber in der specifisch schwereren Lauge nicht unter und verwandeln sich, auch wenn man das Reactionsgefäss mit Eis abgekühlt hält, nach einiger Zeit in dunkelbraune, verharzte Klümpchen und Flocken, welche beim Ausschütteln der Lauge mit Aether nur sehr geringe Mengen der gelben Ammoniumbase an diesen abgeben; die braune Substanz selbst ist in Aether unlöslich. —

der in Aether löslichen Ammoniumbase. Diese Base aber, wenn sie einmal gebildet ist, kann als solche auf keine Weise, auch nicht durch Behandeln mit Alkalilaugen der höchsten Concentrationen, wieder in die rothe Verbindung übergeführt werden, ebenso wenig wie sie von weniger concentrirten Laugen wieder zu rothen Lösungen aufgenommen wird. Und auch Erhitzen ist dafür ohne jeden Erfolg: Im Gegentheil, wenn man eine solche rothe Lösung, aus der sich in der Kälte nur noch sehr langsam wenig gelbe Kryställchen ausscheiden, kurze Zeit auf dem Wasserbad erhitzt, dann erfolgt schnell eine neue Ausscheidung, die aus einem voluminösen Haufwerk feiner, hellgelber Nädelchen besteht und ausser der Ammoniumbase in beträchtlicher Menge auch das Oxydationsprodukt derselben enthält. — Auch beim Erhitzen concentrirter Laugen, in denen die rothen Krystalle suspendirt sind, erfolgt nicht Lösung, sondern Zersetzung der rothen Verbindung unter Bildung eines gelben, voluminösen Niederschlags.

Zweifelsohne folgt aus den beschriebenen Erscheinungen der Schluss, dass diesen rothen Verbindungen ein ganz anderes Umsetzungsprodukt unseres Jodmethylates zu Grunde liegen muss, als es in der ausgeschiedenen gelben Base repräsentirt ist. Und ebenso ist es, auch ohne directe analytische Belege, nach allen ihren Eigenschaften wohl unverkennbar, dass diese rothen Verbindungen alkalihaltige, salzartige Produkte sind, die nur bei einem gewissen Ueberschuss von Alkali bestehen können und zwar von nicht zu concentrirten Laugen wenigstens vorübergehend aufgelöst, bei grösserer Concentration aber in krystallinischer Form ausgesalzen werden. — Damit stimmt es denn auch vollständig überein, dass diese Verbindungen, mögen sie nun in den Alkalilaugen gelöst oder suspendirt sein, nicht nur beim Verdünnen der letzteren mit Wasser, sondern auch beim Durchschütteln mit Aether oder mit Benzol, sofort vollständige Zersetzung erleiden unter Bildung der in Aether löslichen gelben Ammoniumbase.

Nach den im Eingang dieses Aufsatzes vorausgeschickten Betrachtungen wird man in theoretischer Hinsicht diese rothen Alkaliverbindungen wohl nur als diejenigen Metallderivate des primär entstandenen Ammoniumhydroxydes ansprechen können, in welchen der Hydroxylwasserstoff des letzteren durch Natrium,

resp. Kalium ersetzt ist: Metallderivate, die offenbar nur dann entstehen können, wenn im Moment der ersten Einwirkung des Alkalis auf das Jodalkylat der genügende Ueberschuss des ersteren in der erforderlichen Concentration zur Geltung kommt, um das primär entstehende Ammoniumoxydhydrat, das als solches nicht lange bestehen kann, in dieser Form als Salz zu fixiren. Dass anderen Falls, wenn dieses Salz nicht zu Stande kommt, — ebenso wie auch bei der Zersetzung des Salzes — eine Base entsteht, die nun, wenn sie einmal entstanden ist, solche Alkaliverbindungen nicht mehr, oder nicht wieder bilden kann, ist an und für sich kaum auffallend, sondern beweist eben nur, dass sie nicht mehr das im ersten Stadium der Umsetzung zweifelsohne gebildete Ammoniumhydroxyd ist.

Aehnliche Vorgänge lassen sich beim geeigneten Operiren auch für andere Chinolinabkömmlinge beobachten, freilich treten sie bei keinem Anderen gleich deutlich in die Erscheinung. So erhält man mit den Alkylaten des p-Nitrochinolins leicht die rothen Lösungen, aus denen dann die in Aether lösliche Ammoniumbase in schönen, dunkelgelben, auch verhältnissmässig haltbaren Nadeln auskrystallisirt; allein die rothe Alkaliverbindung in fester, krystallisirter Form zu erhalten, hat sich auf keine Weise erzielen lassen. — Auch mit den Alkylaten des ana-Nitrochinolins werden die rothen alkalischen Lösungen leicht erhalten, aber die sich aus diesen meist sehr schnell ausscheidenden Alkylenbasen sind so unbeständig, dass die anfangs entschieden krystallinischen Niederschläge, ehe man daran denken kann sie zu gewinnen, schon in braune verharzte Massen übergegangen sind. — Um noch an einem Beispiel die Verschiedenheit in dem äusseren Verlauf dieser Reactionen zu illustriren, sei noch das folgende angeführt: Die Alkylate des γ-Bromchinolines, auch das intensiv gelbe Jodmethylat, lösen sich beim Eintragen ihrer wässrigen Lösungen in die genügenden Mengen genügend concentrirter Alkalilaugen zu farblosen Flüssigkeiten und diese wandeln sich beim Stehen meist in kurzer Zeit zu milchähnlichen Emulsionen um, in denen man deutlich mit der Loupe die einzelnen weissen Oeltröpfchen der Ammoniumbasen als in Aether wie in verdünnten Säuren leicht

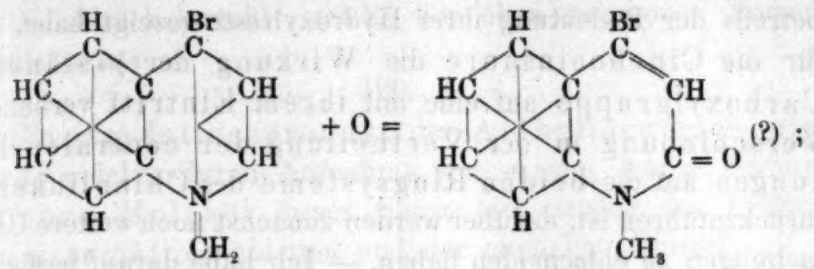
löslich erkennen kann. Nach einiger Zeit aber ziehen sich diese Emulsionen zu dichteren, wolkenartigen Niederschlägen von meist schmutzig gelber Farbe zusammen und diese, nun aus deutlich unterscheidbaren Nädelchen gebildeten Niederschläge repräsentiren nicht mehr die Alkylenbasen, sondern sind Oxydationsprodukte derselben und geben sich als solche auch unzweideutig durch ihre Unlöslichkeit in verdünnter kalter Salzsäure zu erkennen.

Dass die zumeist durch ihre Unlöslichkeit in verdünnten Säuren ausgezeichneten Verbindungen, welche aus den in Aether löslichen Alkylenbasen unter den verschiedensten Umständen entstehen, wenn die Luft Zutritt hat, wirklich so, wie ich es von jeher[1]) behauptet habe, Oxydationsprodukte sind, dafür hat neuerdings Decker mit seiner eleganten Ferridcyankaliumreaction[2]) einen willkommenen directen Beweis geliefert. Danach sind diese Oxydationsprodukte identisch mit denjenigen sogenannten Lactamäthern (Chinolonen), welche durch Umlagerung aus den Alkyläthern der entsprechenden Carbostyrile erhalten werden, und müssen demgemäss durch Aufnahme von einem Atom Sauerstoff pro Molekül der Alkylenammoniumbase entstehen. — Dann folgt aber weiter, dass die Oxydation dieser Alkylenchinoliniumbasen nicht in analoger Weise wie die der Alkylencinchoninsäuren vor sich geht, und dass die Uebertragung der für die Oxydationsprodukte der letzteren (die sogenannten Alkylencinchoxinsäuren) abgeleiteten Schlüsse auf die Oxydationsderivate der ersteren — wie ich es kürzlich[3]) gethan habe — nicht gerechtfertigt ist.

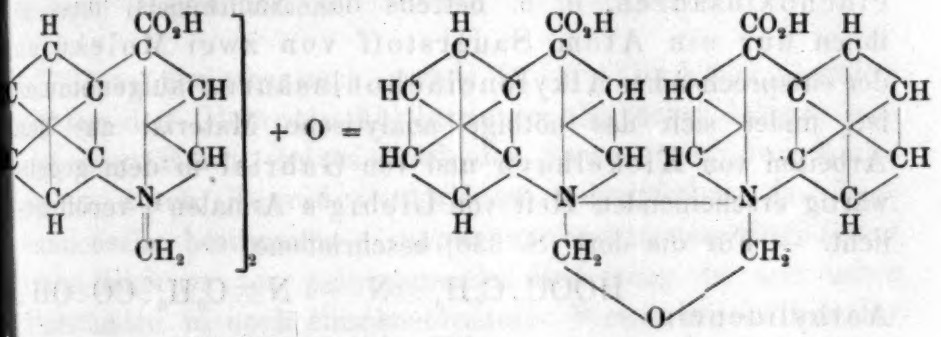
In den Thatsachen, dass nach den Feststellungen Decker's, die ich durchaus bestätigen kann, aus der dem γ-Bromchinolinjodmethylat entsprechenden Ammoniumbase, dem Methylen-γ-Bromchinolinium bei der Oxydation als Produkt der γ-Bromchinolin-Methyllactamäther entsteht nach der Gleichung:

---

[1]) Ber. 13, 2047.
[2]) Dies. Journ. [2] 45, 162.
[3]) Das. S. 253 ff. — Vergl. Ann. Chem. 269, 279 ff.



dass dagegen aus dem dem γ-Carboxychinolinjodmethylat entsprechenden Verseifungsprodukt, der Methylencinchoninsäure, die von mir als Methylencinchoxinsäure bezeichnete Verbindung gebildet wird nach der Gleichung:



giebt sich für den Verlauf der entsprechenden Reaction bei diesen analogen Verbindungen ein Unterschied zu erkennen, der an und für sich betrachtet, auf den ersten Blick auffallend erscheinen kann. In der That pflegt auch für gewöhnlich mit der Einführung einer Carboxylgruppe in eine Verbindung für den Verlauf derartiger Reactionen, wie Oxydation etc., insofern der Carboxylrest nicht selbst und direct daran theil nimmt, eine ähnliche Veränderung nicht verbunden zu sein; in der Chinolinreihe aber liegen die Verhältnisse in dieser Beziehung durchaus anders! In ihr sind gerade in neuerer Zeit eine ganze Anzahl von Beobachtungen bekannt geworden, die unzweifelhaft beweisen,

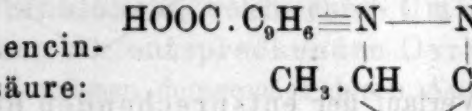
dass durch den Eintritt bestimmter Reste an bestimmte Stellen in das Chinolinmolekül unter Umständen die ganze Reactionsfähigkeit des letzteren einer wesentlichen, in gewissem Sinn zum Gegentheil führenden Veränderung anheimfällt auch für Reactionen, an denen der betreffende Rest selbst direct nicht zur Betheiligung gelangt.

Ob in ähnlicher Weise, wie ich das für die Oxychinoline

betreffs der Bedeutung ihrer Hydroxylreste gezeigt habe, auch für die Cinchoninsäure die Wirkung der γ-ständigen Carboxylgruppe auf eine mit ihrem Eintritt verbundene Verschiebung in der Vertheilung der centralen Bindungen auf die beiden Ringsysteme des Chinolinkernes zurückzuführen ist, darüber werden zunächst noch weitere Untersuchungen zu entscheiden haben. — Ich habe darauf bezügliche Studien nach verschiedenen Richtungen hin, namentlich in Gemeinschaft mit den Herren Stohr und Büttner unternommen, und möchte hier für jetzt nur noch das Folgende hervorheben:

Betreffs der Zusammensetzung der sogenannten Alkylencinchoxinsäuren, d. h. betreffs des Nachweises, dass in ihnen nur ein Atom Sauerstoff von zwei Molekülen der entsprechenden Alkylencinchoninsäuren aufgenommen ist, findet sich das nöthige analytische Material aus den Arbeiten von Kickelhayn und von Gabriel in dem gegenwärtig erscheinenden Heft von Liebig's Annalen[1]) veröffentlicht. — Für die dort (S. 356) beschriebene

Aethylidencinchoxinsäure:



hat Howitz jüngst nach der Raoult'schen Bestimmung der Schmelzpunktsdepression die Molekulargrösse abgeleitet.

Als Lösungsmittel diente Naphtalin, und zwar wurden in mehreren Versuchsreihen 0,068 — 0,08 Grm. der Säure in 12,03 Grm. Naphtalin gelöst.

Mit Zugrundelegung des Mittels aus einer grösseren Anzahl von Versuchen ergiebt sich als Molekulargrösse die Zahl:

380.

Für die höchste überhaupt in einem Versuch gefundene Depression berechnet sich als die kleinste gefundene Molekularzahl:

330;

während die niedrigste Depression, die in mehreren einzelnen Bestimmungen wiederholt gefunden ist, die Molekulargrösse zu:

422

berechnen lässt.

---

[1]) Ann. Chem. 270, 335 ff.

Die Molekularzahl, welche der oben gegebenen Formel entspricht, ist:

420.

Ein Oxydationsprodukt der Aethylidencinchoninsäure, welches durch Aufnahme von einem Atom Sauerstoff pro Molekül dieser Säure sich analog der Bildung der Lactamäther ableiten und der einfachen Formel:

$$HOOC.C_9H_5O{=}N{-}CH_2.CH_3$$

entsprechen würde, repräsentirt die Molekularzahl:

218,

und erscheint daher auch durch diese Molekulargrösse-Bestimmungen ausgeschlossen.

Dass übrigens auch gerade für die Oxydation, welcher die aus den Chinolinalkylaten in alkalischer Lösung entstehenden Basen, sei es durch den Sauerstoff der Luft, sei es durch Ferridcyankalium, anheimfallen, das Vorhandensein bestimmter Gruppen an bestimmten Stellen des Chinolinkernes von maassgebender Bedeutung ist und unter Umständen in noch einschneidenderer Weise, als es hier für die Wirkung der Carboxylgruppe nachgewiesen ist, eine Aenderung im Verlauf dieser Reaction bedingen kann; das sind wir in der Lage durch ein besonders eclatantes Beispiel zu belegen: Denn das Vorhandensein eines Hydroxylrestes im Chinolin vermag es sogar, jede Oxydation der beschriebenen Art ganz zu verhindern, wenn dieser Rest den richtigen Platz einnimmt.

Nach den Untersuchungen nämlich, die ich in Gemeinschaft mit Howitz wiederholt und unter verschiedenen Umständen ausgeführt habe, sind die Alkylate des p-Oxychinolines einer derartigen Oxydation nicht zugänglich; und z. B. p-Oxychinolinchlormethylat, welches tagelang in alkalischen Ferridcyankaliumlösungen — auch von stärkerer, als der von Decker vorgeschriebenen Concentration — auf dem Wasserbad erhitzt war, wurde nach dem Neutralisiren der Reactionsflüssigkeit mit Salzsäure unverändert und nahezu quantitativ wieder erhalten.

Nun sind ja freilich in diesen alkalischen Flüssigkeiten nicht die Alkylate als solche, sondern die aus ihnen

durch Alkali abgeschiedenen Basen der oxydirenden Einwirkung des Ferridcyankaliums ausgesetzt, und da, wie wir ja selbst nachgewiesen haben, aus den Alkylaten des p-Oxychinolines durch Alkalien wirkliche Ammoniumoxydhydrate, also andersartige Ammoniumbasen, wie aus den Alkylaten der meisten anders substituirten Chinoline, entstehen, so könnte man in diesem Umstand den eigentlichen Grund für die so ganz verschiedene Oxydationsfähigkeit erblicken wollen. Selbstverständlich ist gegen diese Auffassung absolut Nichts einzuwenden und ich bin gewiss der Letzte, der dieses versuchen wollte! Allein in dieser Auffassung liegt auch durchaus Nichts, was der oben gegebenen Schlussfolgerung widerspricht; denn da ja gerade das paraständige Hydroxyl derjenige Factor ist, welcher die Bildung von beständigen Ammoniumhydroxyden aus den Alkylaten des p-Oxychinolins bedingt, so sind natürlich auch die weiteren Erscheinungen, die sich an die specielle Natur dieser Art von Basen knüpfen, in diesem Fall auch auf den Einfluss der paraständigen Hydroxylgruppe wenigstens indirect zurückzuführen.

Und nicht anders verhält es sich im Allgemeinen mit der Cinchoninsäure. Wie hier für die aus den Alkylaten dieser Säure entstehenden Basen durch die γ-ständige Carboxylgruppe gewisse specielle Eigenschaften (Betaïnbildung z. B.) bedingt sind, die aber von den Eigenschaften der einfachen Alkylenchinolinbasen nicht so wesentlich und nicht so principiell abweichen, wie die Eigenschaften wirklicher Ammoniumhydroxyde; so geht auch die specifische Beeinflussung, welche das Carboxyl auf die Oxydationsfähigkeit ausübt, nicht so weit, dass es dieselbe ganz aufhebt, sondern nur so weit, dass der Verlauf der Oxydation eine andere Richtung nimmt.

Natürlich müssen nach diesen Erfahrungen auch die Schlussfolgerungen betreffs der freiwillig so leicht erfolgenden Oxydation derjenigen Basen, welche aus den Dialkylaten der Chinaalkaloïde durch Alkalien, speciell auch durch Ammoniak entstehen, in gewissem Sinn wieder zweifelhaft erscheinen. Denn wenn auch nach den kürzlich[1]) über diese Derivate des Cinchonins gemachten Mittheilungen die Thatsache wohl

[1]) Ann. Chem. 269, 233, speciell S. 282 ff.

nicht mehr in Frage gezogen werden kann, dass die sogenannten Dialkylen-Cinchoxine aus den Dialkylen-Cinchoninen dadurch entstehen, dass pro Molekül der letzteren bei der Oxydation nur ein halbes Sauerstoffatom[1]) aufgenommen wird, so wird man es doch andererseits jetzt nicht mehr ohne weiteres als selbstverständlich annehmen können, dass die Aufnahme dieser, wenn auch gleichen Menge Sauerstoff für die Derivate der Chinaalkaloide gerade genau in der gleichen Weise, wie für die entsprechenden Derivate der Cinchoninsäure, resp. Chininsäure, erfolgt sein müsse; mag auch immerhin die Bildung eines Fünferringes, wie im letzteren Falle angenommen, grosse Wahrscheinlichkeit für sich haben. — Daher habe ich die Untersuchung dieser Verbindungen zum genaueren Studium der Oxydationsvorgänge namentlich unter Anwendung von gelinde wirkenden Oxydationsmitteln neuerdings wieder aufgenommen und bin dabei zu der Consequenz geführt worden, ebenso die aus den Monoalkylaten der Chinaalkaloide bei der Alkalireaction entstehenden Basen betreffs ihres Verhaltens gegen derartige Oxydationsmittel in Untersuchung zu ziehen.

Von den beschriebenen Thatsachen muss jedenfalls die ein ganz besonderes Interesse erwecken, dass es gerade die sicher und zweifellos als beständige Ammoniumoxydhydrate nachgewiesenen Basen, welche durch Alkalien aus den Alkylaten des p-Oxychinolines entstehen, sind, die der Oxydation in alkalischer Lösung durch den Sauerstoff der Luft oder durch Ferridcyankalium nicht anheimfallen; während die andere Klasse von Ammoniumbasen, nämlich die in Aether löslichen Alkylenchinoline bis jetzt alle, soweit sie untersucht sind — und wir haben ausser den 11, von Decker untersuchten noch mehr als 20 andere geprüft — ohne Ausnahme diese Oxydation leicht und glatt ergeben. — Wie vollkommen genau dieser Unterschied in der Oxydationsfähigkeit mit der von mir gegebenen Unterscheidung der beiden Arten von Ammoniumbasen in der

---

[1]) Auch für entsprechende Derivate des Cinchonidins, Chinins und Chinidins werden die analogen Veröffentlichungen nächstens folgen.

Chinolinreihe zusammenfällt, documentirt sich auf das eclatanteste in der Beobachtung, dass die aus den Alkylaten der p-Alkyloxychinoline durch Alkalien entstehenden Basen in gleicher Weise, wie sie sich durch ihre Löslichkeit in Aether als Alkylenammoniumbasen kennzeichnen, auch der beschriebenen Oxydation wieder zugänglich sind.

Uebrigens gilt dieser Unterschied in der Oxydirbarkeit nicht nur für den Fall, dass in alkalischer Lösung operirt wird, also nicht nur für den Fall, dass die freien Ammoniumbasen als solche zur Reaction kommen, sondern auch für die neutralen Alkylate oder, richtiger gesagt, für die Alkylate in schwach sauerer Lösung. Und zwar ist es der elektrolytisch sich entwickelnde Sauerstoff, der für diese Reactionen das geeignete Oxydationsmittel bietet. Um unliebsamen Nebenreactionen von vorneherein vorzubeugen, haben wir zunächst nicht direct die Halogenalkylate angewendet, sondern diese zuerst mit Silbersulfat zu den entsprechenden Alkylsulfaten umgesetzt. Leitet man durch deren wässrige Lösungen den elektrischen Strom, dann sind die Erscheinungen, welche die Alkylsulfate der verschieden substituirten Chinoline zeigen, so frappant verschieden und zwar verschieden nach Maassgabe der Zugehörigkeit der aus ihnen durch Alkalien abgeschiedenen Basen zu der einen oder anderen Art von Chinolinammoniumbasen, dass man sich kaum wohl überhaupt eine Reaction denken kann, die in schlagenderer oder überzeugenderer Weise den Unterschied zweier verschiedener Körperklassen vor Augen zu führen vermöchte.

In der gelben wässrigen Lösung von p-Oxychinolinmethylsulfat entsteht, sobald der Strom durchgeleitet wird, an der negativen Platinelektrode eine lebhafte Entwicklung von Wasserstoffbläschen, welche eine gleichzeitig ausgeschiedene feste Substanz in Form eines intensiv gelben Schaumes zur Oberfläche der Flüssigkeit mitreissen. Trocknet dieser Schaum, der bei lebhaftem Gang der Zersetzung allmählich eine förmliche Haube auf dem Gefässe bildet, ein, so bildet er ein orangerothes Pulver, das aus p-Oxychinolinmethyloxydhydrat besteht. Am positiven Pol findet eine der Wasserstoffentwicklung entsprechende Ausscheidung von Sauer-

stoff statt, welcher unverändert ohne jede Einwirkung durch die Flüssigkeit hindurchgeht, während das die positive Elektrode bildende Platinblech vollkommen blank, die sie umgebende Flüssigkeit, die natürlich sauer reagirt, vollkommen klar bleibt und eher von hellerer gelber als von dunklerer Farbe erscheint. Eine Farbenveränderung in der Flüssigkeit ist überhaupt nur insofern wahrzunehmen, als der von der Kathode aus sich verbreitende Schaum, da wo er zur Lösung kommt, dunklere, orangerothe Zonen von der Farbe, welche den wässrigen Lösungen des Ammoniumhydroxydes eigen ist, erzeugt: Zonen, die jedoch nur bis zu der sauerreagirenden Umgebung der Anode reichen, die auch sofort verschwinden, sobald man die Lösung mit einer bestimmten Menge Schwefelsäure ansäuert, und die danach überhaupt nicht mehr erscheinen. — Rührt man nach Unterbrechung des Stromes die Flüssigkeit mit dem Schaum durcheinander, so löst sich der letztere mit Leichtigkeit auf und man erhält — natürlich wenn nicht mit Schwefelsäure angesäuert war — wieder die ursprüngliche neutrale gelbe Lösung des durchaus unveränderten p-Oxychinolinmethylsulfates, auch wenn längere Zeit der Strom durchgeleitet war.

Ganz anders sind die Erscheinungen, wenn man unter sonst gleichen Bedingungen die gelbe Lösung von γ-Bromchinolinmethylsulfat zur Elektrolyse bringt. An der negativen Platinelektrode tritt zunächst auch Entwicklung von Wasserstoff und Abscheidung einer feinvertheilten Substanz ein, aber wenn das ganz neutrale Sulfat angewendet wurde, bemerkt man sogleich, dass diese Substanz andersartig ist, als die im ersten Fall entstandene: Sie bleibt, das Platinblech wie eine dünne Firnisschicht, in der der Wasserstoff in Form grosser Blasen zurückgehalten wird, überziehend an der negativen Elektrode haften, kennzeichnet sich aber sofort als Base, nämlich als Methylen-γ-bromchinolinium, da sie beim Ansäuern der Lösung mit Schwefelsäure leicht wieder zu dem ursprünglichen Methylsulfat gelöst wird. — In gleicher Weise verliert auch die positive Elektrode sogleich mit dem Eintreten des Stromes ihre metallische Oberfläche und überzieht sich unter nur schwacher Entwicklung von Gas mit einer dünnen gelblichen Haut, welche unter

günstigen Verhältnissen zwischen Concentration der Lösung und Stromstärke in einigen Sekunden das Platinblech so vollkommen und so dicht bedeckt, dass es sein Leitungsvermögen fast ganz einbüsst und dass somit das Durchgehen des Stromes nahezu aufhört. Schabt man mechanisch, etwa mit einem Glasstab, den Ueberzug von der Anode ab, so wird die Leitung wieder hergestellt und die Wirkung des Stromes dauert an, so lange man dafür sorgt, dass der die positive Elektrode überziehende Belag entfernt wird. Praktisch wird dieses am einfachsten erreicht, wenn man zur Elektrolyse eine verdünnte, bis zu einem gewissen Grad mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung des Methylsulfates verwendet, sodass beträchtlich mehr Sauerstoff abgeschieden wird, als zur Oxydation gelangen kann: Das sich lebhaft entwickelnde Gas lässt dann die Entstehung eines zusammenhängenden Ueberzuges nicht zu Stande kommen, reisst denselben vielmehr in einzelnen Fetzen los — und so gelingt es, ohne dass der Strom einmal aufhört, ein gutes Theil des Oxydationsproduktes herzustellen.

Als besonders interessant sei endlich hier noch kurz das Verhalten der Alkylate des o-Oxychinolines bei der Elektrolyse erwähnt. Wie schon früher[1]) hervorgehoben, kommt für die Eigenschaften des o-Oxychinolins, das nach den vom Naphtalinkern abgeleiteten Bezeichnungen ein „α-Naphtol“ repräsentirt, und danach die partielle Centralbindung im stickstoffhaltigen Ring voraussetzt, die sogenannte Peristellung, in der Hydroxyl und Stickstoff zu einander stehen, besonders in Betracht und spielt gerade bei der Zersetzung, welche die Alkylate des o-Oxychinolines durch Basen erleiden, eine hervorragende Rolle. — Für die Oxydation der aus dem o-Oxychinolin sich ableitenden Alkylderivate dagegen scheint diese Peribeziehung von Stickstoff zu Hydroxyl von untergeordneterer Bedeutung zu sein, vielmehr scheint dafür wesentlich das Vorhandensein der partiellen Centralbindung im Pyridinring den Ausschlag zu geben. — Auf die Produkte, welche aus den Alkylaten des o-Oxychinolins unter Einwirkung von alkalischer Ferridcyankaliumlösung entstehen und die ich

[1]) Claus u. Howitz, dies. Journ. [2] 42, 222; 43, 505; 45, 255.

eben in Gemeinschaft mit Howitz studire, werde ich nächstens eingehender zurückkommen. Bei der Elektrolyse tritt die charakteristische Verschiedenheit in der Oxydationsfähigkeit für o-Oxychinolinmethylsulfat gegenüber der isomeren p-Oxychinolinverbindung vielleicht in noch frappanterer Weise hervor, als in den oben geschilderten Beispielen. Denn während beim Durchleiten des Stromes unter den oben beschriebenen Versuchsbedingungen durch eine Lösung von o-Oxychinolinmethylsulfat am negativen Pol ähnliche Erscheinungen wie bei der Elektrolyse des p-Oxychinolinmethylates eintreten, beginnt mit der Entwicklung der ersten Gasblase sofort und unverkennbar an der positiven Elektrode eine intensive Oxydation. Es zeigt sich dieses nicht nur dadurch, dass die Umgebung dieser Elektrode nach kurzer Zeit eine tiefbraunrothe dunkle Farbe angenommen hat, sondern es hat sich zugleich das den positiven Pol bildende Platinblech mit einer braunen, zähen, in der Flüssigkeit nur mehr sehr wenig löslichen Substanz überzogen, die bemerkenswerther Weise, so dicht und fest sie sich auch auf dem Platinblech niedergeschlagen haben mag, die Leitungsfähigkeit derselben nicht wesentlich zu beeinträchtigen scheint. Daher kann in diesem Fall auch ohne besondere Maassregeln ein grosser Theil des Alkylates — wohl bis zu einer bestimmten Verdünnung der Lösung — in der leichtesten und elegantesten Weise in sein Oxydationsprodukt übergeführt werden.

Die Ausführung der im Vorstehenden kurz skizzirten elektrolytischen Versuche verdanke ich Prof. Elbs, der sich schon seit längerer Zeit mit ausgedehnten Studien über elektrolytische Vorgänge beschäftigt, und der bei Publikation der letzteren auch die detailirten Angaben über die hier berührten Untersuchungen mittheilen wird.

Wenn Herr Decker in seiner schon mehrmals citirten Abhandlung S. 192 die Resultate seiner Oxydations-Untersuchungen, denen ich in experimenteller Beziehung durchaus beipflichte, in den Satz zusammenfasst:

„er habe durch 11 Beispiele gezeigt, dass Chinoliniumhydroxyde allgemein durch den Sauerstoff . . . . . zu α-Chinolonen oxydirt werden“

so wird man diese Auffassung gewiss nicht als richtig gelten lassen können, denn im schroffsten Gegensatz dazu ergiebt sich aus den vorstehend beschriebenen Thatsachen, dass gerade die am sichersten und zweifellosesten als Ammoniumhydroxyde sich kennzeichnenden Chinolinbasen, die aus den Alkylaten des p-Oxychinolins entstehen, dieser Oxydation nicht fähig sind. Und man wird zugeben müssen, dass — insofern für die in Aether löslichen Ammoniumbasen der Chinolinreihe durch den Nachweis dieser ihrer Oxydirbarkeit zu sogenannten Chinolonen zugleich ein Beleg für ihre Natur als Ammoniumhydroxyde geliefert werden wollte, — das gerade Gegentheil von dieser Absicht erreicht ist, und dass der Nachweis der betreffenden Oxydirbarkeit für eine Chinoliniumbase es im Allgemeinen eher unwahrscheinlich macht, dass derselben die Constitution eines Ammoniumoxydhydrates zukommt.

Genau ebenso stellt sich in höchst charakteristischer Weise die Sachlage auch wieder für die schon öfters erwähnten Alkoholate[1]), welche manche der in Aether löslichen Ammoniumbasen als schön krystallisirte Verbindungen zu bilden vermögen. Ob alle derartige Ammoniumbasen der Chinolinreihe solche Alkoholate, wenn auch nicht gerade in krystallisirter Form, liefern können, ist noch nicht sicher nachgewiesen, doch ist es jedenfalls nicht unwahrscheinlich. Dass aber die in Aether nicht löslichen, aus den Alkylaten des p-Oxychinolines derivirenden, sich bestimmt als Ammoniumhydroxyde charakterisirenden quaternären Basen solche Alkoholate (wenigstens unter den gleichen Umständen) nicht bilden, das ist von mir und Howitz durch besondere Versuche mit vollster Bestimmtheit festgestellt. Uebrigens auch unter anderen Versuchsbedingungen, z. B. durch stundenlanges Erhitzen mit absoluten Alkoholen im geschlossenen Rohr, event. bis 180°, ist es uns nicht gelungen, aus diesen unzweifelhaften Ammoniumhydroxyden Alkoholate zu erhalten. Die Basen werden vielmehr auch beim vorsichtigsten Verarbeiten der erhaltenen Alkohol-

[1]) Ber. 15, 190. — Dies. Journ. [2] 39, 306 u. 43, 520.

lösungen stets unverändert wiedererhalten! Zeigen diese Erfahrungen aber direct, dass die Hydroxylgruppe der quaternären Ammoniumhydroxyde die Fähigkeit zur Bildung derartiger Alkoholate auch in der Chinolinreihe thatsächlich nicht involvirt, so gewinnt dadurch andererseits die von mir schon früher[1]) gegebene Auffassung dieser Alkoholverbindungen als „Alkoholate, deren entsprechende Hydrate, wie in so vielen anderen Fällen, nicht existiren, resp. nicht erhältlich sind", und im Zusammenhang damit meine ganze Definition der in Aether löslichen Alkylen-Chinoliniumbasen in bemerkenswerther Weise und ausserordentlich an Wahrscheinlichkeit.

Zum Schluss dürften noch einige kurze Bemerkungen über die Alkylderivate des Phenylacridins angebracht sein. — Nach den Erfahrungen, die man betreffs des Einflusses gemacht hat, welchen der Eintritt bestimmter Substituenten an bestimmte Stellen des Chinolinkernes auf die Reactionsfähigkeit des ganzen Moleküles auszuüben vermag, wird man wohl nicht mehr ohne Weiteres von Reactionen der Phenylacridinverbindungen auf das Verhalten analoger Chinolinverbindungen oder umgekehrt schliessen dürfen. Und speciell die Meinung, es könne durch die Analyse der aus den Phenylacridinalkylaten entstehenden quaternären Basen und durch den Nachweis, dass dieselben die Zusammensetzung von Ammoniumhydroxyden haben, „eine experimentelle Entscheidung" über die Natur oder auch nur über die Zusammensetzung der quaternären Chinolinbasen geliefert werden, kann nicht schlagender auf ihren wahren Werth zurückgeführt werden, als durch die Thatsache, dass die quaternären Chinolinbasen, je nachdem bestimmte Substitutionen in ihnen stattgefunden haben, selbst nicht alle die gleiche Natur haben.

Vor einiger Zeit[2]) hatte ich einmal die Möglichkeit ausgesprochen, dass den Acridinen eine in gewissem Sinn dem Isochinolin analoge Structur zukommen könnte derart, dass die volle centrale Bindung in dem stickstoffhaltigen (also

---

[1]) Dies. Journ. [2] **43**, 520.

[2]) Vergl. dies. Journ. [2] **42**, 46 u. **43**, 340.

in dem inneren) Ring enthalten sei. Für das Phenylacridin, dem dann folgende Structurformel entsprechen würde:

habe ich keine diese Auffassung begünstigende Thatsache auffinden können und der Umstand, dass aus seinen Alkylaten durch Alkalien und durch Silberoxyd immer identische Basen erhalten werden, könnte unter bestimmten Voraussetzungen diese Formel geradezu ausgeschlossen erscheinen lassen.

Uebrigens sind die quaternären Alkylderivate, besonders die Methylderivate des Phenylacridins, durchaus nicht so leicht zersetzlich, wie es namentlich von Decker[1]) behauptet ist. Und z. B. die sämmtlichen von Nicolaisen gelegentlich seiner Untersuchung im Jahre 1885 dargestellten, also über 7 Jahre alten Präparate erfreuen sich noch ihrer ursprünglichen Reinheit; namentlich das zum Theil in hervorragend schönen Krystallen vorhandene Jodmethylat (das nach Decker ein Jahr nach seiner Darstellung freies Phenylacridin enthalten soll) ist noch durchaus tadellos erhalten und zeigt keine Spur von Zersetzung. — Ganz das Gleiche gilt von der durch Kali oder Silberoxyd abgeschiedenen quaternären Base, die in vollständig farblosen[2]) prachtvollen pris-

[1]) Dies. Journ. [2] 45, 199.

[2]) Interessant ist es, dass man auch das Phenylacridin selbst in vollständig farblosen, perlmutterglänzenden Krystallblättchen durch vorsichtiges Sublimiren erhält. — Ob hier neben den intensiv gelben Prismen eine besondere Modification vorliegt, oder ob die gelbe Farbe, die die Präparate gewöhnlich zeigen, und die auch die farblosen Kryställchen unter verschiedenen Umständen leicht wieder annehmen, nur von Verunreinigung herrührt, darüber habe ich noch nicht zu einer sicheren Entscheidung kommen können. Beide Formen zeigen genau den gleichen Schmelzpunkt. — Diese Beobachtungen habe ich zuerst in Gemeinschaft mit Dr. Anheim gemacht gelegentlich einer Untersuchung über die Sulfonsäuren des Phenylacridins, auf die ich nächstens ausführlicher zurückkommen werde.

matischen Krystallen, wie zuerst von Decker gefunden ist, aus Benzol krystallisirt und die Zusammensetzung eines Ammoniumhydroxydes besitzt. — Diese Base ist auch beim Erhitzen auffallend beständig. Und wenn sie auch beim Trocknen im Trockenschrank an der Luft, ebenso wie in besonderen Apparaten mit sauerstofffreien Atmosphären, schon bei 80° eine gelbe Farbe annimmt, so kann sie doch ohne besondere Maassregeln in gewöhnlicher Atmosphäre längere Zeit auf 120° erhitzt werden, ohne sich um mehr als Bruchtheile eines Procentes in ihrem Gewicht zu ändern. Das nunmehr intensiv gelbe Präparat löst sich mit Leichtigkeit in verdünnter Salzsäure und liefert aus dieser Lösung das reine Chlormethylat mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften: Phenylacridin ist unter diesen Umständen nicht entstanden. — Bei 139° schmilzt die Base zu einer rothen Masse, die beim Erkalten zu einem rothen Glas erstarrt; aber auch dieser Temperatur kann sie im Trockenschrank, also an der Luft längere Zeit ausgesetzt werden, ohne im Wesentlichen der Zersetzung anheimzufallen. In einem Fall betrug der Gewichtsverlust nicht ganz 2%, und das rothe Glas löste sich unter Hinterlassung weniger bräunlich-grüner Flocken in verdünnter Salzsäure zu einer bräunlichen Lösung, aus der direct reines Chlormethylat erhalten wurde.

Wenn man die beiden Arten von quaternären Chinoliniumbasen mit dieser Methylammoniumbase des Phenylacridins in Vergleich setzt, so nimmt die letztere bis zu einem gewissen Grad eine Art vermittelnder Stellung ein. Abgesehen von ihrer Zusammensetzung, stimmt sie mit den wahren Ammoniumoxydhydraten, die sich von den p-Oxychinolinalkylaten ableiten, darin überein, dass sie nicht zu einem Lactamäther oxydirbar ist. Allein der Grund dieser Eigenschaft liegt für das quaternäre Derivat des Phenylacridins, wie schon Decker gezeigt hat, in Umständen, die bei den Ammoniumhydroxyden des p-Oxychinolins nicht zutreffen, sodass in der That das gleiche Verhalten bei der Oxydation eine Analogie beider Verbindungen nicht involvirt. Dagegen stimmt mit den in Aether löslichen Alkylenchinoliniumbasen die quaternäre Methylbase des Phenylacridins überein in der Fähigkeit, Alkoholate zu

bilden, und nicht minder in der Löslichkeit in Aether, Benzol etc.; unterscheidet sich dagegen durch diese Eigenschaften scharf von den eigentlichen Ammoniumoxydhydraten des p-Oxychinolins.

Dass hier bei diesen Ammoniumbasen für ihre Eigenschaft, ob in Wasser, oder ob in Aether, Benzol etc. löslich, nicht der kleinere oder grössere Kohlenstoffgehalt des Moleküls und ebenso wenig andere Bindungen am Kohlenstoffkern — wie Decker meint und wie es ja sonst wohl auch manchmal nebensächlich zutreffen mag — maassgebend sind, sondern dass in dieser Frage vorwiegend, wenn nicht allein, die Bindung entscheidet, durch welche die fünfte Valenz des Ammoniumstickstoffs gesättigt ist, das geht, wie mich dünkt, unanfechtbar aus der Thatsache hervor, dass in verschiedenen Fällen aus demselben Alkylat — z. B. aus p-Methoxychinolinjodmethylat, aus ana-Oxychinolinjodmethylat etc. — sowohl die in Aether lösliche, wie die in Aether unlösliche Ammoniumbase erhalten werden kann.

Freiburg i. Br., im Juli 1892.

CX. Ueber die Constitution der Nitrosoazokörper;

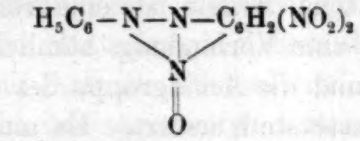
von

C. Willgerodt.

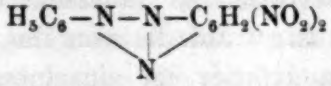
Schon im Jahre 1889 [1]), als von mir die eigenthümlichen Eigenschaften der Nitrosoazokörper zum Theil festgestellt worden waren, die so beträchtlich von denen der bis dahin bekannt gewordenen Nitrosoverbindungen abwichen, sprach ich mich über dieselben folgendermassen aus [1]): „Jedenfalls ist es sehr auffällig, dass bis jetzt keine der von uns dargestellten, hierher zählenden Verbindungen die Liebermann'sche Nitrosoreaction zu liefern vermag. Die Constatirung dieser Thatsache hat mich schon lange veranlasst, Formeln zu

[1]) Dies. Journ. [2] **40**, 267.

entwerfen, die derselben auch dann nicht widersprechen, wenn die kleinsten empirischen Formeln die richtigen sind, so z. B.:



für das fragliche Dinitro-nitroso- und

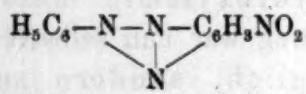


für Dinitroso-nitroazobenzol."

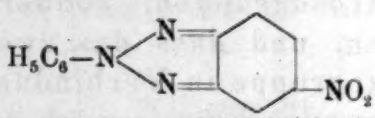
Und als dann später vielfältig mit Hülfe der Raoult'schen Methode bewiesen wurde, dass jenen Verbindungen in der That die denkbar kleinste Molekulargrösse zukommt, war ich eifrig bemüht, an der Aufklärung ihrer Constitution weiter zu arbeiten. Der vorletzte Schritt in diesem Sinne ist von mir dadurch gethan worden, dass ich gezeigt habe, dass das vermeintliche „Dinitrosonitrophenol" einem demselben isomeren Hydroxylaminabkömmlinge, nämlich dem Dinitrophenylenhydroxylamin entspricht.[1]) — Die nächste Schlussfolgerung war nun selbstverständlich die, dass es nicht nur möglich, sondern sogar sehr wahrscheinlich ist, dass auch die „Dinitrosoazokörper" keine zwei Nitrosogruppen, sondern eine Nitrogruppe enthalten, und dass das zweite Stickstoffatom mit der Azogruppe in Verbindung getreten ist. — Nach diesen Errungenschaften war ich doch sicherlich berechtigt anzunehmen, die nun so weit fortgeschrittene Arbeit in Ruhe abschliessen zu können; und der Abschluss sollte erfolgen einmal durch Reduction der Mono- und Dinitrosoverbindungen, weiter aber durch Nitrirung des Dinitrosoazobenzols, des Nitrodinitrosoazobenzols und des Gattermann-Wichmann'schen Phenylazimidobenzols. — Meine Hoffnung, das von mir geschaffene Arbeitsfeld ungestört weiter bebauen zu können, ist durch die Eingriffe Kehrmann's in meine Arbeit getäuscht worden. — Auf Grund der von mir citirten Publi-

[1]) Dies. Journ. [2] 45, 147 etc.

cationen, die dem Hrn. Kehrmann bekannt waren, spreche ich demselben indessen jedes Verdienst an der Aufklärung meiner „Nitrosoazoverbindungen“ ab. Die Kehrmann-Messinger'sche Arbeit ist eine rein präparative: diese Herren haben eine Verbindung, nämlich mein Dinitrosoazobenzol, reducirt und die Amidgruppe der daraus entstehenden Base durch Wasserstoff ersetzt. Es muss somit als eine Ueberhebung jener Herren bezeichnet werden, wenn sie schreiben: „Wir überlassen es indessen Hrn. Willgerodt, die „neue Auffassung“ auf die von ihm dargestellten zahlreichen interessanten Körper im einzelnen anzuwenden“ . . . Es ist doch evident, dass mir Hr. Kehrmann eine Auffassung, die ich bereits im Jahre 1889 ausgesprochen habe, nicht dediciren kann; und weiter ist es klar, dass jene alte Auffassung im Jahre 1892 nicht mehr „neu“ ist. Ich betone es hier nochmals, Hr. Kehrmann hat weder eine „neue“ noch alte, er hat überhaupt keine „eigene“ begründete Auffassung über die Nitrosoazoverbindungen, denn die „neue Auffassung“ Kehrmann's ist die von mir kund gegebene, die er allerdings dadurch modificirt, dass er meine Azimidformel



in die „meso-Phenyl-phentriazolformel“



umwandelt.

Welchen Werth übrigens die praktische Arbeit der Herren Kehrmann-Messinger hat, mag man ersehen, wenn man dieselbe mit der meinigen, die ich nunmehr folgen lasse, vergleicht.

I. Reduction des Dinitrosoazobenzols.

Zunächst bemerke ich über die Darstellung des Dinitrosoazobenzols, dass man die beste Ausbeute davon dann erhält, wenn man 20 Grm. α-Dinitrochlorbenzol (1 Mol.) mit 21,3 Grm. Phenylhydrazin (2 Mol.) und 200 Ccm. Alkohol übergiesst, darauf 8,3 Grm. (1 Mol.) saures kohlensaures Natron in fester

Form einträgt und das Gemisch schliesslich eine Stunde lang oder auch länger kocht. Beim Erkalten desselben scheidet sich der grösste Theil des entstehenden Dinitrosoazobenzols in krystallinischer Form aus. Zur Reinigung desselben filtrirt man die gelbrothen Mutterlaugen davon ab, wäscht den Rückstand zunächst mit kaltem Alkohol und darauf mit Wasser aus. Das Gewicht des so erhaltenen Rohproduktes übersteigt meistens 12 Grm. — Nach dem Umkrystallisiren dieser gelb erscheinenden Krystallmassen aus Alkohol, repräsentirt das Dinitrosoazobenzol hellgelbe Nadeln, die bei 178° schmelzen. Kehrmann's Angabe, dass das Dinitrosoazobenzol bräunlich fluorescirende Nadeln bilde, ist unrichtig. Ich habe mich davon überzeugt, dass das nach Kehrmann's Angaben dargestellte Produkt eine bräunliche Farbe hat, die schwer zu beseitigen ist; von einer bräunlichen Fluorescenz kann aber durchaus keine Rede sein. Im Verein mit B. Hermann[1]) habe ich nachgewiesen, dass das vollständig reine Dinitrosoazobenzol in hellgelben, fast weissen Nadeln sublimirt; dieselben haben keinen bräunlichen Teint.

Die Reduction des Dinitrosoazobenzols mit Zinnchlorür in alkoholisch-salzsaurer Lösung geht rasch und sehr glatt von statten, wenn man z. B. 8 Grm. (1 Mol.) jenes Produktes, wie es gerade vorliegt — auch ungepulvert — mit 30 Grm. Zinnchlorür (4 Mol.), 50 Grm. rauchender Salzsäure und 250 Ccm. Alkohol versetzt, bis zum Kochen erhitzt und darauf noch 10—15 Minuten am Rückflusskühler kocht. Schon nach dieser kurzen Zeit ist das Dinitrosoazobenzol vollständig reducirt und in ein Amidophenylazimidobenzol übergegangen. Da das weisse, schwere, auf dem Boden des Gefässes sich ablagernde Zinndoppelsalz Veranlassung zum starken Stossen giebt, so wird man das unnöthige einstündige Kochen des Reactionsgemisches, welches Kehrmann vorschreibt, vermeiden und die Arbeit unterbrechen, wenn sie vollendet ist.

Zur Gewinnung der Base aus dem entstandenen Doppelsalz kann man verschiedene Wege einschlagen: 1. Man lässt die alkoholische Flüssigkeit erkalten, versetzt sie mit verdünnter Salzsäure, wie sie gerade zu Gebote steht, oder aber

[1]) Dies. Journ. [2] 40, 253.

auch mit Wasser und zwar dann, wenn man bei der Reduction einen grossen Ueberschuss rauchender Salzsäure anwandte; denn diese giebt bekanntlich, mit Wasser versetzt, verdünnte Salzsäure. — Kehrmann-Messinger's Vorschrift, die alkokolische Lösung mit 10 procent. Salzsäure zu versetzen ist werthlos. — Nach dem Abfiltriren der ausgeschiedenen, festen Substanz behandelt man dieselbe, um zu der organischen Base zu gelangen, in irgend einer Weise mit einem geringen Ueberschuss von Natronlauge jeglicher Concentration. Um die Umsetzung des Salzes durch die Lauge zu beschleunigen, hat man nur nöthig, das Gemenge kurze Zeit zu digeriren. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit wird die Base aus derselben so vollkommen abgeschieden, dass das Filtrat davon kaum eine Fluorescenz zeigt. — Die letzten Reste der Base gewinnt man aus den alkoholisch-salzsauren Mutterlaugen des Zinndoppelsalzes dadurch, dass man diese mit einem Alkali übersättigt und darauf stark mit Wasser verdünnt. Aus dem von diesem Rest der Base erhaltenen Filtrat scheiden sich nach tagelangem Stehen fast weisse, nadelförmige Massen in ziemlich grosser Menge ab, die jedoch anorganischer Natur sind. Zweitens kann man zur Gewinnung der Base auch so verfahren, dass man die alkoholische Flüssigkeit nach Vollendung der Reduction des Dinitrosoazobenzols nicht erkalten lässt, sondern das Gefäss vom Feuer nimmt und dessen Inhalt mit überschüssiger Natronlauge und darauf mit viel Wasser versetzt. Denselben Effect erzielt man, wenn man den Kolbeninhalt in überschüssige Lauge einträgt und darauf stark mit Wasser verdünnt. Die sich ausscheidende Base erscheint, unter dem Mikroskop betrachtet, stets in Form mehr oder weniger scharf ausgebildeter Nädelchen, niemals aber in Form von Krystallblättern. Diese Behauptung Kehrmann-Messinger's ist unrichtig.

Zur Reinigung der Base wurde dieselbe, ob sie nach 1 oder 2 abgeschieden war, abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und aus Alkohol mehrere Male umkrystallisirt, um sie von anhängenden Zinnverbindungen, die sich auf diesem Wege leicht abtrennen lassen, zu befreien. Schon nach zweimaligem Umkrystallisiren liegt der Schmelzpunkt der erhaltenen Base genau bei 183° (uncorr.); sie krystallisirt stets in Form von Nadeln, die in reinem Zustande eine hellgelbe Farbe haben.

Viele Lösungen dieser Base fluoresciren; eine Ausnahme machen Schwefelkohlenstoff, Ligroïn und alle Säuren, wie Salzsäure, Schwefelsäure, Essigsäure und Ameisensäure etc. Die anorganischen Säuren heben auch die Fluorescenz alkoholischer Lösungen auf, weil sich Salze bilden, die nicht fluoresciren. Fügt man zu der alkoholischen Lösung der Base Eisessig, so vermag man die Fluorescenz kaum zum Verschwinden zu bringen; versetzt man die Lösung dieser Substanz in Eisessig mit Wasser, so fällt die reine Base aus. Die nicht fluorescirende Lösung des Amidophenylazimidobenzols in Ameisensäure fluorescirt grünlich, sobald man dieselbe mit Wasser verdünnt.

Ueber die Fluorescenz dieser interessanten Base haben sich Kehrmann-Messinger bereits ausgesprochen; ich will nur noch hinzufügen, dass nicht nur der Aethylalkohol, sondern auch der Methyl-, Propyl-, Isopropyl-, Isobutyl-, Pseudobutyl-, primärer Amyl-, Isoamyl-, Allylalkohol und Glycerin blaugrüne Fluorescenz beim Auflösen der Base hervorrufen. Es ist somit sehr wahrscheinlich, dass diese Eigenschaft allen Alkoholen zukommt. Die Acetonlösung fluorescirt hellblau. Merkwürdig ist es, dass die Petrolätherlösung schwach violett fluorescirt, während die Ligroïnlösung keine Fluorescenz zeigt. Die aromatischen Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol und Xylol zeigen alle dieselbe blauviolette Fluorescenz. Löst man die Base in geschmolzenem Naphtalin auf, so fluorescirt diese Lösung blauviolett, auf Zusatz von Thierkohle dunkelblau.

Die Ester, wie Aethyl-, Propyl- und Butylacetat, Methylbutyrat, Valeriansäuremethyl-, Valeriansäureäthyläther, neutraler Citronensäureäthyläther und Benzoësäureäthyläther fluoresciren auf Zusatz der Base hellblau bis blau.

Menthol löst die Verbindung mit prachtvoll hellblauer Fluorescenz; Kampher- und Borneollösungen fluoresciren dagegen violett.

Die Fluorescenz sämmtlicher Lösungen tritt ausgezeichnet hervor, sobald man die Gläser, worin sich die Lösungen befinden, auf eine dunkle Unterlage stellt, oder auch dadurch, dass man Thierkohle in die Lösungen einträgt. Durch Kochen der Lösungen mit Thierkohle lässt sich die Fluorescenz nicht entfernen; dieselbe ist der Base eigen. Lässt man eine äthe-

rische, mit Thierkohle versetzte Lösung der Base längere Zeit an der Luft stehen, so verschwindet die Fluorescenz allerdings, jedenfalls aber wohl aus dem Grunde, dass die Base umgewandelt wird.

Zur Feststellung der Constitution der Base habe ich dieselbe analysirt; ich hielt dies aus dem Grunde für geboten, weil Messinger bei keiner seiner 3 veröffentlichten Verbrennungen angiebt, wieviel Procent Wasserstoff die neue Verbindung enthält, und gerade auf den Wasserstoff kommt es hier ganz besonders an.

Eine mit der von mir dargestellten Base ausgeführte Verbrennung lieferte nun die folgenden Daten:

	Gefunden:	Berechnet auf $C_6H_5 . N_3 : C_6H_3(NH_2)$:
C	68,35	68,57 %
H	4,7	4,76 „ .

Sprach schon diese so genau stimmende Verbrennung dafür, dass die erhaltene Verbindung kein Diamidoazobenzol sein kann, dass dieselbe vielmehr ein Amidophenylazimidobenzol repräsentirt, so wurde diese Thatsache von mir dadurch mit vollkommener Sicherheit festgestellt, dass ich das Platindoppelsalz der Base darstellte und analysirte. Letzteres gewinnt man leicht in Form eines gelben Pulvers, wenn man die Base in Alkohol löst, Salzsäure zu der Lösung setzt, bis die Fluorescenz verschwindet, und darauf Platinchloridlösung hinzufügt, bis keine Fällung mehr erzeugt wird. Das Platindoppelsalz lässt sich gut mit Wasser auswaschen. — Eine Analyse desselben führte zu folgendem Ergebniss:

	Gefunden:	Berechnet auf $(C_{12}H_{10}N_4)_2 , PtCl_6H_2$:
Pt	23,34	23,43 % .

Durch diese Analyse ist mit Evidenz bewiesen, dass keine zweisäurige, sondern nur eine einsäurige Base vorliegen kann. — Da nun das Gattermann-Wichmann'sche Phenylazimidobenzol, in Alkohol gelöst und mit Platinchlorid versetzt, kein Doppelsalz zu bilden vermag, sondern unverändert aus solcher Lösung auskrystallisirt, so kann die durch Reduction aus dem Dinitrosoazobenzol erhaltene Base nur ein Amidophenylazimidobenzol sein.

Immerhin bin ich nun aber noch weit davon entfernt, die Schlussfolgerung Kehrmann-Messinger's zu billigen, nämlich die, dass nunmehr auch die Constitution des Dinitrosoazobenzols erwiesen sei. Dass dies nicht der Fall ist, wird Jedermann klar werden, wenn ich darauf hinweise, dass Mononitrosoazoverbindungen aus den entsprechenden Hydrazinen dadurch entstehen, dass die zu der Hydrazingruppe (N_2H_2) orthogelagerte Nitrogruppe durch die beiden Hydrazinwasserstoffatome zu einer NO-Gruppe reducirt wird. Entständen nun durch Reduction solcher Nitrosokörper Nitrosohydrazine, d. h., gelänge es, in solchen Körpern die Azogruppe vor der Nitrosogruppe zu reduciren, so könnte es sich ergeben, dass mit den beiden neu eingeführten Hydrazinwasserstoffatomen die orthogelagerte Nitrosogruppe reducirt würde, und durch diesen Process müsste man alsdann zu einer Azimidverbindung gelangen:

$$H_5C_6-N=N-C_6H_3(NO)_2$$

reducirt, würde geben können:

$$H_5C_6-N(H)-N(HO)-C_6H_3(N)(NO)$$

und dieser Körper würde durch Wasserabspaltung

$$H_5C_6-N-N-C_6H_3NO$$
$$\diagdown\ |\ \diagup$$
$$N$$

liefern, eine Verbindung, die dann durch weitere Reduction in die Base übergeführt würde. — Ob dem so ist, ist selbstverständlich fraglich; es wird sich aber erweisen lassen.

Zu diesem Zwecke und gleichzeitig zum Nachweis dafür, ob Nitrosoazokörper wahre Nitrosoverbindungen oder Derivate von Substanzen sind, welche die Azimidogruppe,

$$-N-N-$$
$$\diagdown\ |\ \diagup$$
$$N$$

enthalten, habe ich eine Reihe von Arbeiten begonnen: 1. die Reduction des Dinitrosoazo-benzols mit 1 und 2 Mol. Zinnchlorür, 2. die Reduction des Mononitroso-mononitroazobenzols und 3. die Nitrirung des Dinitrosoazobenzols, des Nitrodinitrosoazobenzols und des Gattermann-Wichmann'schen Phenyl-

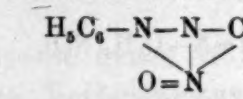
azimidobenzols.[1]) Ist das Dinitrosoazobenzol identisch mit einem Nitrophenylazimidobenzol, dann ist zu erwarten, dass bei fortgesetzter Nitrirung auch identische Nitroprodukte entstehen. Um diesen Beweis führen zu können, hat mir Herr Gattermann in liberalster Weise das zu meinen Versuchen nöthige Phenylazimidobenzol zur Verfügung gestellt, wofür ich demselben an dieser Stelle bestens danke.

II. Reduction des Mononitrosonitroazobenzols.

Für das Nitro-nitrosoazobenzol konnten, nach den bis jetzt bekannt gewordenen Thatsachen, immer noch zwei verschiedene Formeln angenommen werden; als wahre Nitrosoverbindung aufgefasst, würde dasselbe der Formel

$$H_5C_6-N=N-C_6H_3(NO)NO_2,$$

als Nitrophenylazoximidobenzol aufgefasst, könnte es der Formel



entsprechen. Bei der Reduction dieses Körpers hoffte ich Amidophenylazimidobenzol zu gewinnen; entstände dasselbe nicht, sondern dafür Amidophenylazoximidobenzol oder Amidonitrosoazobenzol, so wäre kaum noch daran zu zweifeln, dass die Reduction dieser Körperarten nicht an der Azo-, resp. Azoximidgruppe, $N_2:NO$, sondern mit der Nitrogruppe beginnt und es würde dadurch immer wahrscheinlicher werden, dass die Nitrosoazokörper Abkömmlinge der Azimido- und nicht der Azoverbindungen sind.

Die Reduction des Nitronitrosoazobenzols wurde in der Weise ausgeführt, dass 5 Grm. (1 Mol.) desselben, mit 22 Grm. (5 Mol.) Zinnchlorür, 46 Grm. (Ueberschuss) rauchender Salzsäure und 200 Ccm. Alkohol versetzt, bis zum Kochen erhitzt und darauf noch 5 Minuten am Rückflusskühler gekocht wurden. Schon nach dieser kurzen Zeit hatte sich die Umsetzung vollzogen und das Zinndoppelsalz hatte sich am Boden des Gefässes abgeschieden. Wegen des heftigen Stossens wurde der Versuch nach gedachter Zeit unterbrochen. Nach dem Erkalten des

[1]) Die Nitration dieser 3 Körper ist bereits von mir ausgeführt worden und es hat sich dabei ergeben, dass sie alle 3 zu ein und demselben Tetranitrophenylazimidobenzol vom Schmelzpunkt 196° führen.

Reactionsgemisches wurde das gelblich erscheinende Zinndoppelsalz abfiltrirt und mit überschüssiger Natronlauge, wie oben bereits bekannt gegeben, zur Umsetzung gebracht. Die auf diesem Wege erzielte rohe Base sieht gelblich aus; mit blossem Auge betrachtet erscheint sie amorph, unter dem Mikroskop dagegen in Form kleiner, weicher Nadeln. Beim Lösen dieses Rohproduktes in Alkohol zeigte dasselbe eine sehr starke blaugrüne Fluorescenz. Die Lösung sah dunkel aus, und es schieden sich aus derselben kleine, im feuchten Zustande dunkle Krystalle aus, die weit kürzere und breitere Nadeln darstellten, als die des Amidophenylazimidobenzols. Die getrocknete Base sieht silberglänzend schmutzig grau aus; dieselbe wurde zum zweiten Male in Alkohol gelöst und krystallisirte nun in kurzen, sternförmig gruppirten Nadeln, die aber immer noch ziemlich breit waren. Auffallend ist weiter, dass sich diese Krystalle in Alkohol schwierig lösen, nach der Lösung aber sehr langsam wieder auskrystallisiren. Der Schmelzpunkt dieser kurzen, breiten, grauen Nadeln liegt genau bei 183° (uncorr.); die geschmolzene Masse erscheint immer dunkel. Die Lösungen dieser Base fluoresciren in denselben Farben wie die des Amidophenylazimidobenzols; es scheint nur, als ob hier die Fluorescenz in allen Fällen eine stärkere ist. Diese Abweichungen der Eigenschaften der beiden in Rede stehenden Basen veranlassten mich, auch von der aus Nitronitrosoazobenzol dargestellten ein Platindoppelsalz darzustellen und zu analysiren. Auch dieses Salz ist gelb und amorph und lässt sich gut mit Wasser auswaschen. Beim Abglühen desselben wurden folgende Daten erhalten:

Gefunden:	Berechnet auf $(C_6H_5 . N_2 . C_6H_3(NO)NH_2)_2, PtCl_6H_2$:
Pt 22,94	22,55 %.

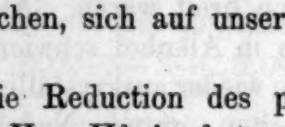
Auf Grund der etwas abweichenden Eigenschaften dieser und der vorigen Verbindung wäre es kein Ding der Unmöglichkeit, dass das Nitronitrosoazobenzol zunächst zum Amidophenylazoximidobenzol reducirt wird. — Genauere Untersuchungen über diesen Gegenstand sind im Gange; Analysen der reinen Base werden vollständige Aufklärung über ihre Zusammensetzung geben.

III. Reduction des p-Tolyl-dinitrosoazobenzols.

Mit der Reduction des Tolyldinitrosoazobenzols und der Verarbeitung des daraus entstehenden Amido-p-Tolylazimidobenzols habe ich Herrn Klein betraut. Derselbe war früher von mir veranlasst worden, das Dinitrosoazobenzol zu reduciren und die Reductionsprodukte zu studiren. Durch die Eingriffe Kehrmann's in unsere Arbeiten musste Herr Klein auf das Studium dieser einfacheren Verbindungen verzichten, und ich war gezwungen, dasselbe zu übernehmen. — Jetzt aber erklären wir hiermit, dass wir unsere Aufgaben selbst dann vollenden werden, wenn sich Herr Kehrmann noch weiter mit denselben beschäftigen sollte. — Wir werden jene Arbeiten von nun an vollständig ignoriren, weil wir Herrn Kehrmann das Recht absprechen, sich auf unserem Arbeitsgebiete zu beschäftigen.

Was nun die Reduction des p-Tolyldinitrosoazobenzols anbetrifft, so hat Herr Klein festgestellt, dass dieselbe leicht vollzogen wird, wenn man z. B. 8 Grm. (1 Mol.) p-Tolyldinitrosoazobenzol mit 25,2 Grm. Zinnchlorür (4 Mol.), 50 Grm. (Ueberschuss) rauchender Salzsäure und 250 Ccm. Alkohol versetzt und dies Gemenge 20—25 Minuten am Rückflusskühler kocht, wodurch nach und nach eine vollkommen klare, schwach grünlich fluorescirende Lösung erhalten wird. Beim Erkalten derselben scheidet sich das Zinndoppelsalz der neuen Base als bräunlich gefärbtes Produkt aus; dasselbe wurde abfiltrirt und darauf mit Natronlauge umgesetzt. Wird die so erhaltene Base nach dem Auswaschen mit Wasser mehrere Male aus Alkohol umkrystallisirt, so ist sie vollständig rein und stellt in diesem Zustande schwach grün gefärbte, seideglänzende Nadeln dar, die bei 212°—213° (uncorr.) schmelzen.

Dies Amido-p-Tolylazimidobenzol der Formel



ist in Alkohol schwer mit grünblauer Fluorescenz löslich; die ätherische Lösung fluorescirt blau, die des Benzols, Chloroforms und Petroläthers violett. In Wasser ist auch diese Verbindung fast unlöslich; beim Kochen mit demselben ge-

wahrt man aber grünliche Fluorescenz der Lösung. Die Lösungen von Eisessig, Schwefelkohlenstoff und Ligroïn fluoresciren nicht. Zu bemerken ist noch, dass alle fluorescirenden Lösungen beim Stehen an der Luft immer dunkler und dunkler werden.

Bei der Analyse des Platindoppelsalzes wurde folgendes Resultat erhalten:

	Gefunden:	Berechnet auf $(C_{13}H_{12}N_4)_2$, $PtCl_6H_2$:
Pt	22,20	22,66 %.

Durch Ersetzung der Amidogruppe dieser Base durch Wasserstoff, gelangt man zu einem, in langen, weissen Nadeln krystallisirenden, bei 118° schmelzenden Körper, der mit dem Tolylazimidobenzol identisch sein dürfte.

Freiburg i. B., am 2. Juli 1892.

Anhang.

Während des Druckes vorstehender Abhandlung hat mir Herr Kehrmann eine gereizte, in allen Punkten so ungerechtfertigte und unbegründete „Antwort“[1]) gegeben, dass es geboten erscheint, dieselbe durch ein Schlusswort von mir in das richtige Licht zu stellen, damit sie von den Fachgenossen die ihr gebührende Würdigung erfahre. — Ich erkläre deshalb hiermit:

1. Der wahre Grund meiner Beurtheilung des Kehrmann'schen Vorgehens ist und bleibt der, meine Arbeiten und Forschungsresultate vor Kehrmann sicher zu stellen.

2. Weder Witt, Ostermayer noch ich haben Kehrmann je engagirt, Assistentendienste für uns zu leisten: Kehrmann hat mithin „unberufen“ mitgearbeitet. — Durch Literaturunkenntniss[2]), die derselbe zu seiner Entschuldigung anführt, wird er durchaus nicht „berufen“ zum Eingreifen in unsere Angelegenheiten. Und weiter ist es selbstverständlich, dass Kehrmann's Arbeiten und Handlungsweisen durch seine und unsere Publicationen bekannt geworden sind.[3])

---

[1]) Dies. Journ. [2] 46, 53. [2]) Das. S. 55, Zeile 13—16 von unten.
[3]) Ber. 24, 1799.

3. Kehrmann's Eintreten für „Recht" und „Pflicht" zur Förderung des Fortschrittes der chemischen Wissenschaft vermöchte in der That imponirend zu wirken, wenn der fatale egoistische Hintergrund nicht vorhanden wäre. — Wie enttäuscht wird man z. B. von der wissenschaftlichen Begeisterung Kehrmann's, wenn man in Ostermayer's Schrift[1]) S. 216 liest, *„dass es Herr Kehrmann über sich gebracht hat von einer vertraulichen Privatmittheilung über einen zum Patent „angemeldeten"[2]) Gegenstand öffentlich Gebrauch zu machen und die spätere nähere Beschreibung solcher neuen Verbindungen anzukündigen, welche, wie ihm aus der Patentschrift bekannt, bereits von meiner* (Ostermayer's) *Firma dargestellt sind."* — Wie wird man abgekühlt, wenn man auf Seite 214 jener Abhandlung den Passus findet: ..... *„trotzdem versuchte derselbe* (Herr Kehrmann nämlich) *im Verlauf einer längeren Correspondenz Vortheil aus der Sache zu ziehen, indem er mir* (Ostermayer), *resp. meiner Firma den Vorschlag machte, gegen eine einmalige Zahlung einer zu bestimmenden Summe auf seine vermeintlichen Rechte zu verzichten."*

4. Sobald ich Herrn Kehrmann von dieser Seite kennen gelernt hatte, konnte ich über seine Absichten beim Eindringen auf mein Arbeitsgebiet nicht mehr zweifelhaft sein: Herr Kehrmann wollte Vortheil für sich aus meinen Forschungsresultaten ziehen. Beim Studiren der hier einschlägigen Literatur stellt sich klar heraus, dass Kehrmann meine Arbeiten und Forschungsresultate *nicht nur controlirt, dass er sie vielmehr fortgesetzt hat und zwar in dem von mir durch meine Arbeiten und Schlussfolgerungen vorgezeichnetem Sinne!*

5. Der Arbeitssocialismus, für den Herr Kehrmann in seiner „Antwort" mit so ernsthafter Miene Propaganda zu machen sucht — und den er in der That realisirt — dürfte niemals Beifall finden. Bis jetzt zum wenigsten hat Herr Kehrmann mit seiner neuen Idee kläglich Fiasco gemacht: Abwehr, nur Abwehr von allen Seiten.[3])

[1]) Dies. Journ. [2] **37**, 213—216.

[2]) Kehrmann's Entgegnung (dies. Journ. **37**, 395) vermag Ostermayer's Mittheilung nicht abzuschwächen. „Angemeldete" Patente sind nicht zu verwechseln mit zur öffentlichen Einsicht „aufgelegten" Patenten. Siehe Patentgesetz für das deutsche Reich §§ 22 u. 23.

[3]) Siehe Anm. von Nef, Americ. Chem. Journ. **13**, 1891, 426—427.

6. Aus der Lectüre meiner Veröffentlichungen ist unschwer zu ersehen, dass ich gezeigt habe, dass die in Rede stehenden Substanzen entweder wahre Nitrosoverbindungen oder Azimidokörper sein müssen. Endgültig entscheiden konnte ich mich weder für die eine noch für die andere dieser Auffassungen, weil weder für die eine noch die andere überzeugende Beweise erbracht waren. Selbstverständlich ist es, dass bei der Beschreibung der Einzelkörper nicht beide Anschauungen zum Ausdruck gebracht werden konnten. Dass hierbei die erstere bevorzugt wurde, hat seine Gründe, die ich in einer späteren Abhandlung klar legen werde. — So lange ich aber nur des „Glaubens“[1]) bin, dass es „höchstwahrscheinlich“[1]) wahre Nitrosoverbindungen giebt und so lange ich letzteren das Prädicat „vermeintlich“[1]) vorsetze, so lange hat man auch nicht das Recht zu behaupten: „ich hätte die Azimidoformel zu Gunsten der Nitrosoformel fallen lassen.“[2]) Dass Kehrmann an diese Annahme, die er mir zur Last legt, selbst nicht glaubt, davon bin ich fest überzeugt; ihm, der sich der Belesenheit in Bezug auf meine Publicationen rühmt, kann es nicht entgangen sein, dass ich festgestellt habe, dass bei der Reduction des m-Dinitrobenzols nicht Dinitrosobenzol — wie ich zuerst glaubte — sondern Dinitroazoxybenzol[3]) entsteht, und dass das vermeintliche Dinitrosonitrophenol keine Nitroso-, sondern eine „Dinitroverbindung“[4]) ist. — Es wäre doch nun sehr wunderbar, wenn nur Herr Kehrmann, nicht aber der Autor auf den Gedanken kommen sollte, dass die Dinitrosoazoverbindungen Nitroazimidokörper sein könnten.

Den Beweis dafür, welcher Klasse von Verbindungen die „Nitrosoazokörper“ angehören, werde ich zu führen suchen; durch Reduction meines „Dinitrosoazobenzols“ kann er weder von Kehrmann noch von mir erbracht werden.

Freiburg i. B., den 16. Juli 1892.

---

[1]) Verhandl. d Ges. deutsch. Naturf. u. Aerzte zu Bremen 1890, S. 75.
[2]) Dies. Journ. [2] **46**, 56.
[3]) Ber. **25**, 608.
[4]) Dies. Journ. [2] **45**, 147.

Untersuchungen aus dem Laboratorium von A. Weddige.

VII. Beiträge zur Darstellung und Kenntniss des polymeren Di- und Trichloracetonitrils;

von

N. Tscherven-Iwanoff.

Darstellung des polymeren Trichloracetonitrils.

Im Jahre 1886 wies Weddige[1]) nach, dass das Trichloracetonitril, $CNCCl_3$, durch Einwirkung von Chlorwasserstoff polymerisirt und dabei in ein trimolekulares Nitril, $(CNCCl_3)_3$, umgewandelt wird. Er sättigte zu dem Zweck das einfache Nitril in Einschmelzröhren mit trocknem Chlorwasserstoff und liess die Röhren dem Lichte ausgesetzt längere Zeit stehen. Erst nach vielen Monaten, theilweise nach $1^1/_2$-jährigem Stehen, ging der Inhalt der Röhren in die polymere Modification über, sodass es kaum möglich war, auf diesem Wege grössere Quantitäten darzustellen.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Weddige habe ich es daher unternommen, die Bedingungen der Polymerisation näher zu studiren, um eventuell eine Methode ausfindig zu machen, mit deren Hülfe man in verhältnissmässig kurzer Zeit in den Besitz von grösseren Mengen des interessanten Körpers gelangen könnte. Ich habe mich dabei nicht auf die Untersuchung des Trichloracetonitrils beschränkt, sondern dieselbe auch auf das Mono- und Dichloracetonitril ausgedehnt.

Von der Ansicht ausgehend, dass nicht nur Chlorwasserstoff, sondern auch andere Halogenwasserstoffsäuren die Polymerisation bewirken könnten, habe ich zunächst untersucht, wie das Trichloracetonitril sich zu Bromwasserstoff verhält.

Einwirkung von Bromwasserstoff auf Trichloracetonitril.

Das zur Polymerisation dienende einfache Nitril wurde nach den Angaben von Bischopink[2]) durch Destillation von Trichloracetamid mit Phosphorsäureanhydrid gewonnen. Das

[1]) Dies. Journ. [2] **33**, 78.

[2]) Ber. **6**, 732.

hierzu dienende Amid stellte ich mir nach einer von den Angaben Weddige's[1]) etwas abweichenden Art, durch Einwirkung von Ammoniak auf die alkoholische Lösung des Trichloressigsäureäthylesters dar. Zu diesem Zweck wurde ein Theil des Esters in der anderthalbfachen Menge absoluten Alkohols gelöst und die berechnete Menge alkoholischen Ammoniaks nicht auf einmal, sondern in kleinen Portionen, unter schwachem Kühlen, alle 2—3 Stunden so oft hinzugefügt, bis die Flüssigkeit deutlich nach Ammoniak roch. Nach dreitägigem Stehen schieden sich gut ausgebildete, nadelförmige Krystalle ab, deren Reinheit der Schmelzpunkt, welcher genau bei 136° lag, bestätigte.

In einer dickwandigen Einschmelzröhre wurden nun 10 Grm. von dem einfachen Nitril mit trocknem Bromwasserstoff gesättigt. Beim Einleiten des Gases fing das Nitril bald an sich in eine weisse, milchartige Flüssigkeit umzuwandeln, welche nach etwa 15 Minuten breidick wurde. In diesem Stadium wurde das Einleiten des Gases unterbrochen und die Röhre zugeschmolzen. Nach Verlauf von etwa einer Stunde begann die dicke Masse, und zwar von oben nach unten, unter fortwährendem Aufsteigen kleiner Gasbläschen, in eine rothbraune, leicht bewegliche Flüssigkeit überzugehen. Bei dem ersten Versuche war von der weissen, milchartigen Flüssigkeit nach sieben Stunden nichts mehr zu sehen. Der ganze Röhreninhalt war also in dieser kurzen Zeit in die erwähnte rothbraune Flüssigkeit übergegangen. Nach 36 Stunden bestand der Inhalt der Röhre aus einer festen, krystallinischen Masse, welche noch die rothbraune Farbe der Flüssigkeit besass.

Nach dreitägigem Stehen wurde die Röhre geöffnet, wobei sich ein starker Druck bemerkbar machte und Ströme von Bromwasserstoffgas entwichen. Die Röhre wurde zerschlagen und der Inhalt zwischen Fliesspapier gepresst. Dadurch wurde derselbe von einer öligen Substanz befreit, welche die ganze Masse durchdrungen und die rothbraune Farbe bedingt hatte. Die Krystallmasse wurde leicht von Aether gelöst und dadurch von geringen unlöslichen Beimengungen befreit. Nach dem Verdunsten des Aethers schieden sich monokline Tafeln, mit-

[1]) Dies. Journ. [2] 33, 78.

unter bis zu einem Quadratcentimeter gross, aus, welche noch eine schwach rothbräunliche Farbe besassen. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol war der Körper ganz rein. Eine Untersuchung auf Brom zeigte, dass der Körper von Brom frei ist.

Der bei 96° liegende Schmelzpunkt und zwei Stickstoffbestimmungen bestätigten die Identität mit dem von Weddige dargestellten polymeren Trichloracetonitril.

1. 0,3617 Grm. Substanz gaben bei 18° Temperatur und 757 Mm. Barometerstand 31,2 Ccm. Stickstoff.

2. 0,1957 Grm. Substanz gaben bei 10° Temperatur und 745 Mm. Barometerstand 16 Ccm. Stickstoff.

Die Zahlen geben in Procenten ausgedrückt:

	Berechnet:	Gefunden:	
		1.	2.
N	9,68	9,89	9,59 %.

Die Zeit, welche das Nitril zum Polymerisiren bedarf, hängt, wie es scheint, von der Dauer der Einleitung des Bromwasserstoffgases ab. Bei zwei Portionen von je 50 Grm. gewöhnlichen Nitrils, welche gleichzeitig in Arbeit genommen wurden, zeigte es sich, dass der Inhalt der einen Röhre, in welchem das Einleiten des Gases am längsten gedauert hatte, breidick wurde, während der der zweiten Röhre milchartig blieb. Der Uebergang in die rothbraune Flüssigkeit nahm bei der ersten Röhre etwa 6 Stunden in Anspruch, bei der zweiten nur 3 Stunden. Bezüglich des Festwerdens verhielten sich aber die beiden Röhren gerade umgekehrt. Nach 2 Stunden war der Inhalt der ersten Röhre vollständig fest, während der der zweiten erst nach drei Tagen erstarrte. In Bezug auf die Schnelligkeit der Polymerisation des Trichloracetonitrils fiel noch folgende Erscheinung besonders auf. Zur Polymerisation des Nitrils wurde theilweise ein Präparat angewandt, wie es direct durch Destillation des Trichloracetamids mit Phosphorsäureanhydrid gewonnen wird, ohne dasselbe vorher einer fractionirten Destillation zu unterwerfen. Diese Portionen polymerisirten sich im Gegensatze zu denen, welche durch zwei- und dreimalige fractionirte Destillation vollkommen gereinigt wurden, auffallend schneller. Die geringen Beimengungen setzten sich dabei, während der Inhalt in die rothbraune Flüssigkeit überging, in der Röhre zu Boden und konnten später leicht

von der festen Masse mechanisch getrennt werden. Diese Beschleunigung der Polymerisation scheint auf der Anwesenheit von Chlorwasserstoff zu beruhen, welcher bei der Destillation des Trichloracetamids mit Phosphorsäureanhydrid durch die theilweise Zersetzung des Amids sich bildet und zum Theil in dem Nitril gelöst bleibt. Die Annahme wurde auch durch einen Versuch wahrscheinlich gemacht. Eine Portion, welche mit Chlorwasserstoff gesättigt, lange Zeit gestanden hatte, ohne in die polymere Modification überzugehen, wurde mit trocknem Bromwasserstoff behandelt. Im Vorlaufe von etwa 10 Minuten ging der Inhalt der Röhre in die erwähnte milchartige Masse über. Wenige Minuten nach dem Einschmelzen der Röhren, fing dieselbe an sich zu erwärmen, wobei die Temperatur ziemlich beträchtlich stieg. In der Röhre machte sich ein heftiges Sieden bemerkbar, während die milchartige Masse in eine tief rothbraune, leicht bewegliche Flüssigkeit überging. Mit dem fortschreitenden Erkalten der Röhre schieden sich an den Wänden derselben nach und nach Krystalle ab, bis zuletzt der ganze Röhreninhalt in der Zeit von $1^1/_2$—2 Stunden zu einer festen Krystallmasse erstarrt war.

Derivate des polymeren Trichloracetonitrils.

Dioxyperchlormethylkyanidin $C_3N_3\begin{cases}OH\\OH\\CCl_3\end{cases}$.

Das Amidoperchlordimethylkyanidin, welches Weddige[1]) durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf das polymere Trichloracetonitril dargestellt hat, wurde mit conc. Salzsäure in Einschmelzröhren auf dem Wasserbade 12—15 Stunden erhitzt. Dabei verschwand das Amid allmählich, und ein leicht bewegliches Oel setzte sich in der Röhre zu Boden. Beim Oeffnen der Röhre, wobei sich ein beträchtlicher Druck bemerkbar machte, trat deutlich Geruch nach Chloroform auf. Der Röhreninhalt wurde mit Wasserdämpfen destillirt. Im Destillate befand sich nur Chloroform, dessen Vorhandensein noch mittelst seiner charakteristischen Reaction, Aethylamin und Kalilauge, nachgewiesen wurde. Die zurückgebliebene Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade theilweise abgedampft

[1]) Dies. Journ. [2] **33**, 81.

und dadurch von der überschüssigen Salzsäure befreit. Beim Erkalten schieden sich nadelförmige Krystalle ab, welche beim langsamen Auskrystallisiren beträchtliche Dimensionen erreichten. Dieselben mussten nochmals aus wenig Wasser umkrystallisirt werden, um sie vollständig von anhängendem Chlorammonium frei zu erhalten.

Die Analyse gab folgende Resultate:

0,1219 Grm. der Substanz gaben bei 12° Temperatur und 757 Mm. Barometerstand 19 Ccm. Stickstoff.

0,2815 Grm. Substanz gaben 0,5574 Grm. Silberchlorid.

0,2690 Grm. Substanz gaben 0,2029 Grm. CO_2 und 0,0313 Grm. Wasser.

	Berechnet auf $C_4Cl_3N_3H_2O_2$:	Gefunden:
4 C	20,82	20,52 %
4 N	18,22	18,45 „
2 H	0,87	1,3 „
3 Cl	46,21	46,5 „
2 O	13,88	—
	100,00.	

Concentrirte Salzsäure greift also das Amid an, zugleich wird aber Chloroform abgespalten.

Die Umsetzung vollzieht sich nach der Gleichung:

$$C_3N_3\begin{cases}CCl_3\\CCl_3\\NH_2\end{cases} + HCl + 2H_2O = C_3N_3\begin{cases}CCl_3\\OH\\OH\end{cases} + CHCl_3 + NH_3HCl.$$

Die neue Verbindung, Dioxyperchlormethylkyanidin, schmilzt bei 152° — 153°. Sie bildet unbeständige Salze. Aus der Kaliumsalzlösung scheidet sich mittelst Silbernitrat ein voluminöser Niederschlag ab: das Silbersalz, welches in einer zur Analyse geeigneten Form nicht erhalten werden konnte. Das Dioxyperchlormethylkyanidin ist in Wasser leicht, in Alkohol, Aether und Chloroform, sowie in Petroläther, Benzol etc. unlöslich. In Eisessig ist es schwer löslich.

Amidodimethylkyanidin $C_3N_3\begin{cases}CH_3\\CH_3\\NH_2\end{cases}$.

Wird das Amidoperchlordimethylkyanidin in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub zusammengebracht, so tritt ein Austausch der Chloratome gegen Wasserstoffatome unter Bildung obiger Verbindung ein.

Zur Darstellung desselben werden 10 Grm. des Amids in etwa 300 Grm. absolutem Alkohol gelöst, auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt und portionsweise mit Zinkstaub versetzt. Hinzufügen von einigen Tropfen wässerigen Ammoniaks hat sich für die Reaction sehr günstig gezeigt; es scheint also das Ammoniak die Wirkung des Zinkstaubes zu verstärken. Die erste Portion des letzteren muss jedoch möglichst klein sein, damit bei der stattfindenden heftigen Reaction kein Verlust entsteht. Nachdem ein kleiner Ueberschuss an Zinkstaub hinzugefügt war, wurde der Kolben, welcher mit einem Steigkühler versehen war, auf dem Wasserbade 5—6 Stunden im Sieden erhalten. Die Lösung wurde heiss filtrirt, der zurückgebliebene Zinkstaub noch einmal 10—20 Minuten mit absolutem Alkohol ausgekocht und wieder filtrirt. Nach Verdunsten des Alkohols blieb als Rückstand eine syrupartige Masse, welche quarkartig erstarrte, und welche ausser der neuen Verbindung noch Chlorzink und Chlorammonium enthielt. Diese Masse wurde mit wässerigem Ammoniak übergossen, zur Trockne gebracht und aus dem Rückstand der neue Körper mit Wasser ausgezogen. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus wenig Wasser wurde derselbe schliesslich von Chlorammonium befreit; es zeigte sich, dass derselbe noch eine beträchtliche Menge von Zink, etwa 9 %, enthielt. Die Verbindung wurde daher der Sublimation unterworfen und auf diese Weise ganz rein erhalten. Die Ausbeute des auf diesem Wege rein dargestellten Körpers war sehr gering. Aus 15 Grm. Amidodiperchlormethylkyanidin wurden nicht mehr als 2 bis 3 Grm. von der neuen Verbindung erhalten. Eine Prüfung auf Chlor zeigte, dass der Körper vollständig chlorfrei war.

Die Analyse gab die folgenden Zahlen:

0,072 Grm. Substanz gaben 0,1268 Grm. CO_2 und 0,0435 Grm. Wasser.

0,0398 Grm. Substanz gaben bei 12° Temperatur und 752 Mm. Barometerstand 15,4 Ccm. Stickstoff.

	Berechnet auf $C_5N_4H_8$:	Gefunden:
5 C	48,38	47,92 %
4 N	45,16	44,96 „
8 H	6,45	6,66 „.

Das Amidodimethylkyanidin schmilzt bei 170° und sublimirt in weissen, glänzenden, feinen Nädelchen. Mit Mineral-

säuren giebt es unbeständige Salze, ebenso mit Platinchlorid. Mit conc. Salzsäure auf dem Wasserbade zur Trockne abgedampft, zerfällt es unter Bildung von Chlorammonium. Salpetrige Säure, in die wässerige Lösung eingeleitet, bewirkt eine analoge Zersetzung. Das Amidodimethylkyanidin ist in Wasser leicht, in Eisessig schwer, in Alkohol und Aether unlöslich.

Polymerisation des Dichloracetonitrils.

Einwirkung von Chlor- und Bromwasserstoff auf das Dichloracetonitril.

Das zur Darstellung des Nitrils dienende Amid wurde nach Pinner und Fuchs[1]) aus Chloralcyanhydrat gewonnen. Um das Chloralcyanhydrat in Dichloracetamid umzuwandeln, wird dasselbe in nicht zu viel Wasser gelöst, und portionsweise wässeriges Ammoniak hinzugefügt, bis keine Erwärmung mehr stattfindet. Dabei scheidet sich das Amid unter starker Entwickelung von Blausäure aus. Beim Hinzufügen des Ammoniaks in grösseren Portionen und bei starkem Ueberschuss desselben zersetzt sich nach meinen Beobachtungen das Chloralcyanhydrat unter Bildung grösserer Mengen von Chlorammonium.

Im Jahre 1885 führten Weddige und Körner[2]) das einfache Dichloracetonitril in die polymere Modification über, indem sie dasselbe mit ganz trocknem Chlorwasserstoff sättigten und in Einschmelzröhren auf 130°—140° erhitzten.

Um das Verhalten des Dichloracetonitrils zu Chlorwasserstoff und zu Bromwasserstoff zu vergleichen, wurde eine Portion mit Chlor- und eine andere mit Bromwasserstoff gesättigt.

Beim Einleiten des Chlorwasserstoffgases fing das Nitril an, sich in eine breiartige Masse umzuwandeln, welche bald so dick wurde, dass der Strom unterbrochen werden musste. Nach dem Zuschmelzen der Röhre und mehrtägigem Stehen erstarrte der Inhalt derselben zu einer harten, amorphen Masse, welche durch Wasser und Alkohol sich sehr leicht zersetzte. Bei den Versuchen, ein Lösungsmittel für dieselbe ausfindig

[1]) Ber. 10, 1066.
[2]) Dies. Journ. [2] 31, 176.

zu machen, zeigte es sich, dass in Aether, Chloroform und Eisessig nur ein Theil löslich war, während die Hauptmenge von den obigen Mitteln gar nicht aufgenommen wurde. Eine Schmelzpunktbestimmung zeigte, dass kein einheitlicher Körper, sondern verschiedene Verbindungen vorlagen.

Der in Aether lösliche Theil wurde aus Chloroform umkrystallisirt und einer Analyse unterworfen. Sein bei 69° bis 70° liegender Schmelzpunkt und eine Stickstoffbestimmung bestätigten die Identität mit dem von Weddige und Körner dargestellten polymeren Dichloracetonitril.

0,1882 Grm. Substanz gaben bei 18° Temperatur und 756 Mm. Barometerstand 20,5 Ccm. Stickstoff.

	Berechnet auf $CHCl_2CN$:	Gefunden:
N	12,72	12,48 %.

Die in den erwähnten Lösungsmitteln unlösliche Substanz gab bei der Analyse Zahlen, aus denen sich die Formel $CHCl_2CN.HCl$ berechnet.

0,1328 Grm. Substanz gaben 0,0728 Grm. CO_2 und 0,0216 Grm. H_2O.

0,1182 Grm. Substanz gaben 0,67 Grm. CO_2 und 0,0215 Grm. H_2O.

0,1722 Grm. Substanz gaben bei 21° Temperatur und 753 Mm. Barometerstand 14,5 Ccm. Stickstoff.

0,1604 Grm. Substanz gaben 0,4688 Grm. Ag_2Cl_2 oder 0,116 Grm. Cl.

	Berechnet:	Gefunden:
2C	16,38	16,64 %—16,16 %
2H	1,36	1,8 „— 2,11 „
1N	9,56	9,5 %
3Cl	72,7	72,32 „.

Das Chlorwasserstoffsalz des Dichloracetonitrils schmilzt zwischen 140°—145° unter Zersetzung. Nach den beim Trichloracetonitril gemachten Beobachtungen sollte man erwarten, dass das Salz nach längerem Stehen vollständig in die polymere Modification übergehen würde. Eine Portion von 15 Grm. gab aber nach sechsmonatlichem Stehen nicht mehr als 2 Grm. polymeres Nitril. Dagegen geht das Salz, in Einschmelzröhren auf 130°—140° erhitzt, vollständig in die polymere Modification über. Beim Oeffnen der Röhren entwichen Ströme von Salzsäure.

Das Dichloracetonitril verhält sich dem Bromwasserstoff gegenüber genau so wie gegen Chlorwasserstoff; nur nimmt es den Bromwasserstoff leichter auf.

Das Bromwasserstoffsalz gab bei der Analyse die folgenden Zahlen:

0,1781 Grm. Substanz gaben 0,08 Grm. CO_2 und 0,0213 Grm. H_2O.

0,1882 Grm. Substanz gaben 0,0882 Grm. CO_2 und 0,0217 Grm. H_2O.

0,16 Grm. Substanz gaben bei 17° Temperatur und 753 Mm. Barometerstand 7,6 Ccm. Stickstoff.

Es berechnet sich daraus für die Verbindung folgende Formel:

$CHCl_2CN \,.\, BrH$.

	Berechnet:	Gefunden:
2C	12,57	12,24 % — 12,75 %
2H	1,05	1,34 „ — 1,27 „
1N	7,33	8,18 „ — 8,03 „ .

Leider stand mir nichts mehr von der Substanz zu Gebote, um noch andere Stickstoffbestimmungen machen zu können. Jedoch geht aus der Gesammtanalyse hervor, dass ein Körper obiger Formel vorliegt.

Einwirkung von Jodwasserstoff auf Mono-, Di- und Trichloracetonitril.

Nachdem es sich gezeigt hatte, dass das Monochloracetonitril, welches genau so wie das Trichloracetonitril dargestellt wurde, mit Chlor- und Bromwasserstoff weder polymerisirt wurde, noch in eine dem genannten Halogenwasserstoffsalze analoge Verbindung übergeführt werden konnte, wurde das Verhalten aller drei gechlorten Nitrile zu dem Jodwasserstoff untersucht. Zu dem Zwecke wurden Portionen von je 10 bis 15 Grm. in Arbeit genommen und mit trocknem Jodwasserstoff gesättigt. In wenigen Augenblicken verwandelten sich die klaren Nitrile in eine schwarze, noch immer leicht bewegliche Flüssigkeit, welche nach längerem Einleiten des Gases unverändert blieb. Der Strom wurde unterbrochen, und die Röhren zugeschmolzen. Der Inhalt zeigte nach langem Stehen äusserlich keine Veränderung. Beim Oeffnen der Röhren, in welchen starker Druck herrschte, entwich Jodwasserstoff. Der Inhalt aller drei Röhren reizte die Augen stark zu Thränen. Nachdem die Flüssigkeit in eine Schale umgefüllt war, begann sofort eine Abscheidung von Jod. Nach dem Entfernen des Jods mit einer Lösung von schwefliger Säure wurde mit Aether ein schwarzes Oel ausgezogen. Dasselbe schied nach dem Verdunsten des Aethers, sowohl an der Luft, als auch im

Exsiccator wiederum Jod ab, wobei allmählich das ganze Oel verschwand und reines Jod im Gefässe zurückblieb. Wurden die mit Jodwasserstoff gesättigten Nitrile in Röhren erhitzt, so trat schon bei niedriger Temperatur eine Verkohlung ein. Es war nicht möglich, ein zur Analyse geeignetes Product zu gewinnen.

Molekulargewicht des polymeren Tri- und Dichloracetonitrils. Aus den Reactionen des polymeren Trichloracetonitrils kann man zweifellos schliessen, dass dasselbe eine trimolekulare Verbindung ist. Alle aus ihm dargestellten Derivate bestätigten diese Ansicht. Der beste Beweis dafür ist die von Weddige mittelst alkoholischen Alkalis bewirkte Ueberführung in Cyanursäure, welche nach meinen Beobachtungen auch durch längeres Erhitzen mit Wasser auf 180° bis 200° erfolgt:

$$(CNCCl_3)_3 + 3H_2O = (CN)_3(OH)_3 + 3CHCl_3.$$

Zwei Molekulargewichtsbestimmungen nach der Raoult'schen Methode bestätigten ebenfalls die trimolekulare Natur des polymeren Trichloracetonitrils.

I. Substanz 0,838, Eisessig 18,2868, Depression 0,42.
II. Substanz 0,3091, Eisessig 18,2868, Depression 0,15.

Die aus den obigen Zahlen berechnete Molekulargrösse beträgt für I 425,52 und für II 439,49. Die Molekulargrösse der Formel $(CCl_3CN)_3$ selbst beträgt $144,5 \times 3 = 433,5$.

Das polymere Dichloracetonitril konnte beim Behandeln mit den verschiedensten Reagentien in kein fassbares Derivat übergeführt werden. Durch Einwirkung von Alkalien, Ammoniak, Methylamin, Anilin, Wasser bei hoher Temperatur, Brom etc. entstanden nur grau bis schwarz gefärbte Substanzen, welche nicht gereinigt werden konnten. Zur Bestimmung der Molekulargrösse blieb daher nur die Methode nach Raoult. Das polymere Dichloracetonitril wurde aus Eisessig auskrystallisirt und zur Bestimmung benutzt.

I. Substanz 0,223, Eisessig 15,4934, Depression 0,24.
II. Substanz 0,2358, Eisessig 14,943, Depression 0,26.

Die berechnete Molekulargrösse für die Formel des Dichloracetonitrils, $(CHCl_2 . CN)_2$, beträgt $110 \times 2 = 220$. Gefunden ist aus den obigen Zahlen für I 234 und für II 230.

Leipzig, im Januar 1892.

Ueber einige Xyloldisulfonsäuren;

von

Erik Pfannenstill.

(Mittheilungen aus dem Laboratorium in Lund.)

Als vor etwa einem Jahre in den Berichten 23, S. 3113 eine Mittheilung von Wischin: „Ueber eine Metaxyloldisulfonsäure und einige Derivate," erschien, war ich schon auf Veranlassung von Prof. C. W. Blomstrand eine Zeit lang mit der Untersuchung der Disulfonsäuren des Xylols beschäftigt gewesen und hatte diese Untersuchungen beinahe vollendet. Ich war insofern nicht zu demselben Resultate als Wischin gekommen, indem ich bei der Sulfonirung der Monosulfonsäuren des Metaxylols nicht eine, sondern zwei Disulfonsäuren erhalten hatte. Ausser der Untersuchung dieser zwei Disulfonsäuren werde ich auch über eine Orthoxyloldisulfonsäure und eine Paraxyloldisulfonsäure kurz berichten.

Metaxylolsulfonsäuren.

Ich habe die beiden bekannten Monosulfonsäuren des Metaxylols, und nicht wie Wischin den Kohlenwasserstoff direct, zu Disulfonsäure sulfonirt.

Sulfonirung der krystallisirenden Metaxylolsulfonsäure ($CH_3 : CH_3 : SO_3H = 1 : 3 : 4$). Diese Sulfonsäure habe ich theils selbst aus rohem Xylol bereitet, theils von Fr. Witte in Rostock erhalten. Nachdem sie bei 130° getrocknet war, wurde sie in einem geräumigen Kolben mit Chlorschwefelsäure allmählich in hinreichender Menge (4 Thle. Chlorschwefelsäure auf 3 Thle. Sulfonsäure) versetzt, und im Schwefelsäurebade zwei Stunden lang auf 150° erhitzt. Das abgekühlte Produkt wurde mit Wasser versetzt, der Chlorwasserstoff auf dem Wasserbade entfernt, und die Lösung mit Kreide neutralisirt. Aus dem Calciumsalz wurde das Kaliumsalz durch Zersetzung mit kohlensaurem Kali, und aus diesem auf gewöhnliche Weise das Säurechlorid dargestellt, welches in Aether gelöst wurde. Aus der ätherischen Lösung setzten sich bald lange Prismen des Chlorids ab. Da das Säurechlorid also in völlig reinem Zustande erhalten werden konnte, wurde aus ihm die freie Säure dargestellt, und zwar durch Erhitzen mit Wasser in geschlossenem Rohre bis auf 140°.

Die freie Säure, $C_8H_8(SO_3H)_2$, krystallisirt in feinen Nadeln; sie ist sehr leicht löslich und zerfliesslich.

Das Kaliumsalz, $C_8H_8(SO_3K)_2 + 2H_2O$ und das Natriumsalz $C_8H_8(SO_3Na)_2 + 3H_2O$ sind leicht löslich, die concentrirte Lösung erstarrt strahlig krystallinisch. — Das Ammoniumsalz, $C_8H_8(SO_3NH_4)_2$ krystallisirt in vierseitigen Tafeln. Es ist wasserfrei.

Das Baryumsalz, $C_8H_8(SO_3)_2Ba + 3H_2O$, ist leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, krystallisirt gewöhnlich in warzenförmigen Gruppen kleiner Nadeln. — Das Bleisalz, $C_8H_8(SO_3)_2Pb + 3H_2O$, kann nicht in deutlichen Krystallen erhalten werden. — Das Magnesium-, Zink- und Cadmiumsalz sind auch leicht löslich und krystallisiren schlecht. — Das Kupfersalz, $C_8H_8(SO_3)_2Cu$, gar nicht krystallisirend, die Lösung erstarrt zu einer gummiartigen Masse.

Der Aethyläther, $C_8H_8(SO_3C_2H_5)_2$, wurde aus dem Chlorid mit Natriumäthylat dargestellt. Er ist beinahe unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, krystallisirt in glänzenden Blättchen.

Das Säurechlorid, $(C_8H_8(SO_2Cl)_2$, ziemlich leicht löslich in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, krystallisirt in grossen Prismen. Es schmilzt bei 129°.

	Berechnet:	Gefunden:
S	21,12	21,57 %
Cl	23,43	23,31 „.

Das Amid, $C_8H_8(SO_2NH_2)_2$, aus dem Chlorid durch Zersetzung mit Ammoniak erhalten, ist ziemlich schwer löslich in Wasser, krystallisirt in schönen Nadeln, schmilzt bei 249°.

	Berechnet:	Gefunden:
H	4,54	4,83 %
C	36,36	35,27 „
N	10,60	10,68 „.

Dioxymetaxylol, $C_8H_8(OH)_2$. Das Kaliumsalz der Disulfonsäure wurde mit Kalihydroxyd in einer Silberschale geschmolzen, und die Schmelze in Wasser gelöst. Durch Uebersättigen der Lösung mit Salzsäure wurde das Dioxy-Xylol grösstentheils als Niederschlag erhalten, denn es ist schwer löslich in Wasser. Von Aether wird es mit Leichtigkeit gelöst. Es schmilzt bei 149°—150°.

Es entsteht also aus jener Monosulfonsäure mit Sicherheit nur eine Disulfonsäure. Was die Constitution dieser Säure betrifft, so giebt es zwei Möglichkeiten: eine für die Metastellung der Sulfurylgruppen ($CH_3 : CH_3 : SO_3H : SO_3H = 1 : 3 : 4 : 6$ und $= 1 : 3 : 2 : 4$) und eine für die Orthostellung ($CH_3 : CH_3 : SO_3H : SO_3H = 1 : 3 : 4 : 5$).

Sulfonirung der nicht krystallisirenden Metaxylolsulfonsäure ($CH_3 : CH_3 : SO_3H = 1 : 3 : 2$). Das Baryumsalz dieser Sulfonsäure wurde nach Jacobson in fol-

gender Weise dargestellt.[1]) Rohes Xylol wurde mit seinem gleichen Volum concentrirter Schwefelsäure geschüttelt. Meta- und Orthoxylol gehen dabei in Lösung, während Paraxylol als Oel ungelöst bleibt. Nachdem die krystallisirenden Sulfonsäuren aus der Schwefelsäurelösung abgeschieden worden waren, wurde die Lösung mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, und das getrocknete Baryumsalz zu weiterer Sulfonirung gebraucht. Es wurde mit seinem doppelten Gewichte Chlorschwefelsäure 3—4 Stunden lang auf 150° erhitzt, um alle Monosulfonsäure umzuwandeln. Beim Behandeln mit einer mässigen Menge Aether blieb immer ein fester Rest zurück. Aus der ätherischen Lösung setzten sich Krystalle ab, die immer durch flüssiges Chlorid verunreinigt waren; zuletzt enthielt die Lösung nur flüssiges Chlorid. Offenbar waren zwei Chloride vorhanden, ein flüssiges und ein festes. Um sie zu trennen, habe ich ihre verschiedene Löslichkeit in Aether benutzt, worin das feste schwerer löslich ist. Was die relative Menge dieser Chloride betrifft, so ist die des flüssigen sehr untergeordnet.

Von dem festen Chloride wurde, nachdem es durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt war, die freie Säure dargestellt. Sie ist der oben beschriebenen sehr ähnlich, wie auch die aus ihr dargestellten Salze. Eine augenscheinliche Gleichheit tritt bei den aus Chloroform krystallisirten Chloriden hervor. Die Sulfamide gleichen sich ebenfalls nach Aussehen und Schmelzpunkt.

Das flüssige Chlorid wurde mit $Ba(OH)_2$ zersetzt, und die freie Säure dargestellt. Sie krystallisirt in Nädelchen. Das Kalium-, Baryum- und Bleisalz, die ich dargestellt habe, sind alle leicht löslich und krystallisiren schlecht.

Das Chlorid, $C_8H_8(SO_2Cl)_2$, wurde als ein braun gefärbtes, dickflüssiges Oel erhalten, erstarrt nicht auf Kältemischung.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	23,43	22,14 %.

Das Amid, $C_8H_8(SO_3NH_2)_2$, ist in Wasser nicht so schwer löslich als das oben beschriebene, krystallisirt undeutlich. Schmelzpunkt um 210°.

	Berechnet:	Gefunden:
H	4,54	4,81 %
C	36,36	36,33 „
N	10,60	9,97 „.

Es wurden also aus obiger Monosulfonsäure zwei Disulfonsäuren gebildet. Nur zwei sind auch möglich, nämlich von folgenden Constitutionen: $CH_3 : CH_3 : SO_3H : SO_3H = 1:3:2:4$ und $1:3:2:5$, von denen die erstere mit einer von der krystallisirenden Monosulfonsäure abgeleiteten identisch ist. Der

[1]) Ber. 10, 1009.

Versuch erweist, dass sie in beiden Fällen gebildet wird; ihre Constitution ist folglich gegeben ($CH_3 : CH_3 : SO_3H : SO_3H = 1:3:2:4$). Nur eine Möglichkeit für die Constitution der Disulfonsäure mit flüssigem Chloride giebt es also, nämlich ($CH_3 : CH_3 : SO_3H : SO_3H = 1:3:2:5$).

Wischin hatte durch Erhitzen des reinen Metaxylols mit rauchender Schwefelsäure direct nur eine Disulfonsäure erhalten, deren Constitution er, wie folgt, annahm:

$$CH_3 : CH_3 : SO_3H : SO_3H = 1:3:2:4.$$

Offenbar ist bei diesem Verfahren die Menge der Disulfonsäure, deren Chlorid flüssig ist, so gering gewesen, dass sie der Aufmerksamkeit entging. Die Angaben Wischin's über die Disulfonsäure, die er dargestellt hat, und einige ihrer Derivate stimmen mit den meinigen sehr gut überein.

Orthoxyloldisulfonsäure.

25 Grm. reines Orthoxylol wurde beim Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure in die Monosulfonsäure und diese in das Baryumsalz übergeführt, welches zur Darstellung der Disulfonsäure diente. Ich verfuhr dabei in derselben Weise wie bei der nicht krystallisirenden Metaxylolsulfonsäure. 45 Grm. Kaliumsalz der Disulfonsäure wurden erhalten. Das Säurechlorid wurde dargestellt und in Aether gelöst; es krystallisirte zum grössten Theile in grossen Prismen aus, nur eine geringe Menge von flüssigem Produkt blieb beim vollständigen Abdampfen des Aethers zurück. Da aber die Menge so gering war, konnte ich nicht entscheiden, ob ein besonderes, dem krystallinischen isomeres Disulfonsäurechlorid in diesem flüssigen Chloride vorhanden war, oder ob es nur aus einer Mischung des krystallinischen und des Monosulfonchlorids bestand. Eine Analyse zeigte jedenfalls, dass es eine erhebliche Menge des Monosulfonchlorids enthielt.

Die Säure $C_6H_3(SO_3H)_2$ wurde aus dem Chlorid durch Zersetzen mit Wasser erhalten. Ich habe sie in krystallinischem Zustande nicht erhalten können.

Das Kaliumsalz, $C_8H_8(SO_3K)_2 + aq.$, ist leicht löslich, krystallisirt in Nadeln. — Das Baryumsalz,

$$C_8H_8(SO_3)_2Ba + 3H_2O,$$

ist dem oben beschriebenen Baryumsalze der Metaxyloldisulfonsäure ähnlich. — Das Bleisalz, $C_8H_8(SO_3)_2Pb + 3H_2O$, wurde in grossen, sehr schönen Prismen erhalten.

Das Chlorid, $C_8H_8(SO_2Cl)_2$, löst sich in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, bildet Prismen von sehr beträchtlicher Grösse. Schmelzpunkt 79°.

	Berechnet:	Gefunden:
S	21,12	21,34 %
Cl	23,43	22,21 „.

Das Amid, $C_8H_8(SO_2NH_2)_2$, ist ziemlich schwer löslich in Wasser, wird in kleinen, undeutlichen Krystallen erhalten. Schmilzt bei 239°.

	Berechnet:	Gefunden:
H	4,54	4,25 %
C	36,36	36,03 „
N	10,60	10,51 „.

Dioxyorthoxylol, $C_8H_8(OH)_2$. Das Kaliumsalz wurde mit Kaliumhydroxyd geschmolzen, die mit Salzsäure übersättigte Lösung der Schmelze mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit kohlensauren Natron behandelt. Nach Abdunsten des Aethers blieb das Phenol als eine bräunliche Masse zurück. Es wurde in Wasser gelöst und krystallisirte in Nädelchen. Mit Phtalsäureanhydrid geschmolzen und in Na(OH) gelöst, gab das Phenol eine fluorescirende Lösung.

Ueber die Constitution dieser Orthoxyloldisulfonsäure lässt sich nichts bestimmtes aussagen. Wegen des Verhaltens des Phenols zu Phtalsäureanhydrid ist es jedoch wahrscheinlich, dass die Sulfonylgruppen Metastellung zu einander einnehmen (also 4:6).

Paraxyloldisulfonsäure.

Aus 25 Grm. reinen Paraxylols habe ich zuerst die Monosulfonsäure dargestellt. Die Sulfonirung dieser Säure vollzog sich nicht so glatt als bei den obigen Sulfonsäuren. Eine bedeutende Verkohlung fand schon bei 150° statt, und die Ausbeute war gering. Das Säurechlorid wurde dargestellt und durch Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff so gut wie möglich gereinigt. Der geringen Menge wegen, mit der ich gearbeitet habe, kann ich nicht mit Sicherheit entscheiden, ob nur eine Disulfonsäure gebildet wird, wenn auch die Derivate, die ich dargestellt habe, darauf hindeuten.

Die Säure, $C_8H_8(SO_3H)_2$, aus dem Chlorid dargestellt, krystallisirt in kleinen Nadeln, ist wenig zerfliesslich. Die Salze, welche aus ihr dargestellt wurden, zeigen die gewöhnlichen Löslichkeitsverhältnisse. Das Baryumsalz und das Bleisalz krystallisiren mit $3H_2O$.

Das Chlorid, $C_8H_8(SO_2Cl)_2$. Die bräunliche Masse des aus dem Kaliumsalz mit PCl_5 erhaltenen Chlorids wird auf dem Wasserbad flüssig. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff oder Aether wurde das Chlorid gereinigt. Es krystallisirt in Prismen und schmilzt bei 74°—75°.

Das Amid, $C_8H_8(SO_2NH_2)_2$, ist, Dank seiner Schwerlöslichkeit, leicht rein zu erhalten und bildet ein amorphes Pulver. Schmelzpunkt über 250°.

	Berechnet:	Gefunden:
H	4,54	4,80 %
C	36,36	35,55 „
N	10,60	9,89 „ .

Nach Abschluss dieser Versuche ist eine Mittheilung: „Ueber p-Xyloldisulfonsäure“ von Jesse H. Holmes erschienen.[1]) Die Angaben über diese Paraxyloldisulfonsäure stimmen wesentlich mit den meinigen überein. Der Schmelzpunkt des Chlorids liegt nach Holmes bei 72°—74° und derjenige des Amids bei 294°, das Baryumsalz ist wasserfrei, dagegen habe ich $3H_2O$ in diesem Salze gefunden. Die Angaben über die freie Säure und besonders über das Amid, das wegen seiner Schwerlöslichkeit sehr charakteristisch ist, sind durch meine Untersuchungen völlig bestätigt worden.

Lund, im Februar 1892.

Ueber die Einwirkung von Zinkstaub und Alkohol auf Chlor-α-Dibromhydrin, $CH_2Br.CHCl.CH_2Br$;

von

G. Gustavson.

Da sich bei der directen Einwirkung des Chlors auf Trimethylen Monochlortrimethylen immer in sehr untergeordneter Quantität bildet[2]), so suchte ich nach einer anderen ergiebigeren Darstellungsmethode des letzteren. Mehrere Versuche über die Einwirkung von Zinkstaub und Alkohol auf verschiedene Halogenverbindungen haben mir gezeigt, dass überhaupt Brom viel leichter als Chlor aus diesen Verbindungen eliminirt wird. Demgemäss habe ich Chlor-α-Dibromhydrin,

$$CH_2Br.CHCl.CH_2Br,$$

in dieser Richtung untersucht, um so möglicher Weise eine bequeme Darstellungsmethode des Monochlortrimethylens zu erzielen. Zu diesem Zweck wurde α-Dibromhydrin aus Glycerin, Brom und Phosphor dargestellt und der Einwirkung des Phosphorchlorids unterworfen. Aus 132 Grm. Dibromhydrin erhielt ich 120 Grm. Chlordibromhydrin, welches fast ausschliesslich bei 196°—199° (unter 765 Mm. Druck) siedete; nur wenige Gramm gingen bei 199°—202° über. Die Operation der Zersetzung des Chlordibromhydrins mittelst des Zinkstaubs und Alkohols war so eingerichtet, dass sie die gesonderte Aufnahme von flüchtigen und gasförmigen Reactionsprodukten

[1]) Ber. 24, 663.
[2]) Dies. Journ. [2] 42, 495 u. 43, 396.

gestattete. Das Gefäss, in welchem die Reaction sich vollendete, wurde im Wasserbade bis zu 90° erwärmt, und das Gemisch von Chlordibromhydrin und wässrigem Alkohol zum Zinkstaub zugetröpfelt, sodass die flüchtigen Produkte sofort nach der eingetretenen Reaction in kalt gehaltener Vorlage sich sammelten. Diese Produkte wurden also auf diese Weise vor der weiteren Einwirkung des Zinkstaubs möglichst bewahrt. Um die vom Zinkstaub überdestillirende Flüssigkeit möglichst frei vom Alkohol zu bekommen, wurde letzterer nicht im Ueberschusse angewandt, sondern nur ein dem in die Reaction eingeführten Volum von Chlordibromhydrin gleiches Volum.

Als ich in der beschriebenen Weise 35 Grm. Chlordibromhydrin verarbeitete, erhielt ich ungefähr 1600 Ccm. Gas und 3 Grm. Oel, welche letztere Gewichtsmenge nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen bestimmt wurde. Das Gas erwies sich als Propylen: beim Einleiten desselben in Brom wurden 11,4 Grm. Propylenbromid gebildet. Das Oel aber war nichts anderes, als Allylchlorid. Der charakteristische Geruch, Siedepunkt von 46° und die Eigenschaft, sich mit Brom energisch zu verbinden, liessen keinen Zweifel über die Natur desselben. Im Oel war keine bestimmbare Menge von Monochlortrimethylen enthalten; denn 1,19 Grm. Oel haben 2,55 Grm. Brom (theoretisch 2,66 Grm.) bis zum Eintreten der Färbung gefordert. Das resultirende Additionsprodukt siedete bei 195° —200°. Die Bestimmung der Halogene im Reactionsrückstand ($ZnBr_2$ und $ZnCl_2$) hat gezeigt, dass in demselben fast die ganze Menge Brom (von 35 Grm. Chlordibromhydrin) sich fand (22,82 Grm. statt 23,67 Grm.); vom Chlor aber waren nur 3,843 Grm. statt 5,253 Grm. wieder zu finden. Die Differenz von 1,49 Grm. entspricht fast genau der Menge des gewonnenen Allylchlorids (3,03 Grm. statt 3 Grm.)

Die Thatsache der Entstehung von Allylchlorid statt des erwarteten Monochlortrimethylens reiht sich an viele andere an, denen zufolge aus α-Dibromhydrin und aus den ihnen entsprechenden Essigsäureestern durch Einwirkung von Natrium immer Allylalkohol, resp. Allylessigester, statt des erwarteten Trimethylenalkohols (Cyclopropanol[1]) $\begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\end{matrix}\!\!>\!CH.OH$ entstehen.[2])

Ungeachtet vieler sehr eingehender Untersuchungen auf diesem

---

[1]) Nach der neuen Nomenclatur (Revue scientifique 1892, Nr. 20. 609). Ich glaube aber, dass es zweckmässiger wäre, die Alkohole $C_nH_{2n}O$ mit geschlossenen Ketten Cyclopropenol, Cyclopentenol u. s. w. zu nennen. (Das ist deshalb nicht zulässig, weil die Silbe „en" das Vorhandensein einer doppelten Bindung anzeigen soll. E. v. M.)

[2]) Hübner u. Müller, Ann. Chem. **159**, 168. Aschan, Ber. 23, 1831. Tornoe, das. **24**, 2670. Bigot, das. R. 451.

Gebiete, bleibt immer das Wesen des Processes unaufgekärt. Es ist zu bemerken, dass der gegenwärtige Zustand der Frage nicht erlaubt, die vorübergehende Bildung von Cyclopropanol in den Kreis der Betrachtungen zu ziehen, weil diese Verbindung bis jetzt unbekannt ist — folglich auch ihre Eigenschaften. Da aber das Monochlortrimethylen schon dargestellt ist und einige seiner Eigenschaften bekannt sind, so bietet der von mir untersuchte Fall eben die Möglichkeit, von dieser Seite her auf den Process Licht zu werfen. Von den Eigenschaften des Monochlortrimethylens, welche für die Erklärung der zu besprechenden Reaction von Belang sein können, kann ich anführen, dass diese Verbindung beim Erhitzen mit Essigsäure und essigsaurem Kali in Allylessigester sich verwandelt; die Reaction vollzieht sich wahrscheinlich in zwei Phasen:

1. $$\begin{matrix}CH_2\\ |\\ CH_2\end{matrix}\!\!>\!CHCl + C_2H_4O_2 = \begin{matrix}CH_2 . CH_2Cl\\ |\\ CH_2 . O . C_2H_3O\end{matrix}.$$

2. $$\begin{matrix}CH_2 . CH_2Cl\\ |\\ CH_2 . O . C_2H_3O\end{matrix} - HCl = \begin{matrix}CH : CH_2\\ |\\ CH_2 . O . C_2H_3O\end{matrix}.$$

Die Abspaltung von Chlorwasserstoff geht unter der Mitwirkung des essigsauren Kalis vor sich. Weiter kann sich das Monochlortrimethylen ohne Erhitzen mit Schwefelsäure (sowie mit anderen Säuren) verbinden. Die nachherige Abspaltung aber der Elemente der Säure aus den entstandenen gesättigten Verbindungen können zu den Allylverbindungen führen. Bei der Einwirkung von Zinkstaub auf Chlordibromhydrin, in welchem Falle $ZnCl_2$ und $ZnBr_2$ sich bilden, sind mehrere Bedingungen gegeben, welche die Addition und nachherige Abspaltung der Säuren, deren Gegenwart durch die partielle Zersetzung der Halogenverbindungen des Zinkes sich erklärt, begünstigen. In diesem Falle kann z. B. aus Monochlortrimethylen und Chlorwasserstoff in erster Linie Trimethylenchlorid, $CH_2Cl . CH_2 . CH_2Cl$, entstehen, aus welchem unter Abspaltung von Chlorwasserstoff Allylchlorid resultirt. Begreiflicher Weise aber schliessen diese Betrachtungen die Nothwendigkeit einer neuen und eingehenden Untersuchung über die Art der Isomerie von α- und β-Dibromhydrinen nicht aus.

Was aber die Entstehung von Propylen betrifft, so stellt die Entwicklung dieses Gases eine ziemlich allgemeine Erscheinung bei Einwirkung von Zinkstaub und Alkohol auf mehrere Halogenglycerinabkömmlinge dar. So verwandelt sich Tribromhydrin unter diesen Bedingungen sehr leicht in Propylen. Wenn man aber die Operation in der Weise ausführt, dass man Zinkstaub portionenweise in ein bis 90° erwärmtes Gemisch

von Tribromhydrin und Alkohol (von 70%) einträgt, so kann man gleichzeitig mit der Entwicklung von Propylen leicht kleine Quantitäten von Allylbromid im Destillate nachweisen. Dibromhydrin mit Zinkstaub und Alkohol von 70% auf 60° erwärmt, giebt auch Propylen. Endlich Epibromhydrin zersetzt sich, obgleich weit schwieriger, unter obigen Bedingungen und liefert Propylen. Die angeführten und andere Thatsachen deuten darauf hin, dass die Einwirkung von Zink auf organische Halogenverbindungen nicht nur in der Wegnahme der Halogene besteht, sondern dass hier Reduction und wahrscheinlich auch vorübergehende Bildung von zinkorganischen Verbindungen stattfinden.

St. Petersburg, im Mai 1892.

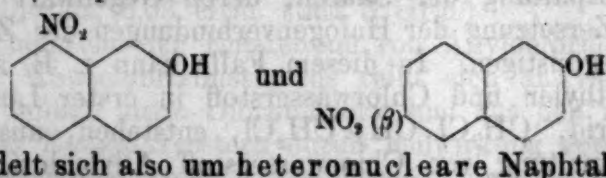
Berichtigung zur Abhandlung „Ueber Nitro-β-naphtole"[1]);

von

F. Gaess.

Die in der genannten Abhandlung enthaltenen Formeln sind beim Druck insofern unrichtig wiedergegeben worden, als durchweg anstatt der im Manuscript enthaltenen doppelten Bindestriche zwischen den die Stellung der Substituenten bezeichneten Buchstaben einfache gesetzt wurden.

Nach der Constitution der als Ausgangsmaterial dienenden Nitronaphtoläthyläther kommen den beiden von mir beschriebenen Nitro-β-naphtolen die schematischen Formeln



zu; es handelt sich also um heteronucleare Naphtalinderivate und demgemäss müssen, da ich mich der Reverdin-Nölting'schen Bezeichnungsweise bediene, zwischen die die Stellung angebenden Buchstaben Doppelstriche gesetzt werden; es muss also heissen:

$\alpha_1=\beta_1$ Nitronaphtol und nicht $\alpha_1—\beta_1$ Nitronaphtol,
$\beta=\beta_1$ „ „ „ $\beta—\beta_1$ „ .

Freiburg, im Juni 1892.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 45, 614.

[2]) F. Reverdin u. E. Noelting, „Sur la constitution de la naphtaline et de ses dérivés."

Untersuchungen über Substitution in der aliphatischen Reihe;

von

Victor Meyer und **Franz Müller.**

Gestützt auf zum Theil sehr weit zurückdatirende Untersuchungen über die Bromirung von Bromäthyl[1]) und die Chlorirung von Chloräthyl[2]) betrachtete man bisher als Regel für die Substitution in der aliphatischen Reihe, dass neu eintretende Halogenatome zunächst immer an das schon mit Halogen beladene Kohlenstoffatom treten. Diese Erscheinung erklärte man durch die Annahme, dass vorhandene Halogenatome das benachbarte Wasserstoffatom lockern und so dessen Substitution erleichtern.

Wie wir nun vor Kurzem mitgetheilt haben[3]), hat sich zu unserem Erstaunen gerade bei den einfachsten Beispielen das Gegentheil von dem ergeben, was nach der herrschenden Ansicht zu erwarten war.

Durch Chloriren von Chloräthyl und Bromiren von Bromäthyl in normaler Weise, d. h. unter Vermeidung aller energischen Eingriffe, welche, wie übermässiges Erhitzen u. A., zur Hervorrufung der Reaction nicht erforderlich sind — also unter Versuchsbedingungen, bei denen nicht, wie früher, complicirte Gemische, sondern die Producte der einfachen Substitution entstehen, wird Chloräthyl in Aethylenchlorid, Bromäthyl in Aethylenbromid fast quantitativ verwandelt.

Diesen Widersprüchen gegenüber war es nothwendig, sich mit den vorliegenden älteren Arbeiten etwas eingehender zu beschäftigen. Aus dem Studium derselben ergab sich, dass die früheren Experimentatoren unter Bedingungen gearbeitet haben, bei denen sie die einfachen, zuerst eintretenden Reactionen kaum genau verfolgen konnten. Sie waren — anstatt,

[1]) Hofmann, JB. 1860, 346 Anm. Caventou, Ann. Chem. 120, 322. Tawildarow, das. 176, 12. Denzel, das. 195, 202.

[2]) Regnault, Ann. Chem. 33, 327. Städel, das. 195, 182; Z. Ch. 1871, 197 u. 513; Ber. 6, 1403.

[3]) Ber. 24, 4247.

wie beabsichtigt, nur ein Halogenatom einzuführen — gezwungen, höhere Chlorirungen und Bromirungen durchzuführen, was zur Folge hatte, dass sie eine grosse Menge unveränderten Materials von höher substituirter und relativ wenig einfach substituirter Substanz trennen mussten. Zudem war die Gefahr nicht ausgeschlossen, dass das Bild des normalen Substitutionsvorganges durch Umlagerungen, d. h. durch Abspaltung und Wiederanlagerung von Halogenwasserstoff getrübt werden würde.

Man hat Bromäthyl, um es zu bromiren, 20 Stunden auf 180°—200° mit Brom erhitzt; hierbei erhielt man als Produkt der Monobromirung vorwiegend Aethylidenbromid neben sehr grossen Mengen von Tribromäthan und höher gebromten Produkten. Niemand scheint sich die Frage vorgelegt zu haben, ob ein so gewaltsames Operiren denn überhaupt geboten sei. Versetzt man Bromäthyl mit 1 Mol. Brom und wirft Eisendraht hinein, so ist die Reaction nach einstündigem Erhitzen im Wasserbade beendet, und statt der Bildung zahlreicher höher bromirter Produkte ist ausschliesslich Aethylenbromid entstanden.

Ganz ähnlich gestaltet sich der Reactionsverlauf bei Chloräthyl. In einem complicirten Apparat liess man früher gasförmiges Chloräthyl und Chlor im directen Sonnenlicht zusammentreten. Man fand, dass die Reaction sofort aufhört, wenn die Sonne hinter eine Wolke tritt, sodass der Versuch also nur an sonnigen Tagen ausführbar, im Winter wahrscheinlich überhaupt nicht anzustellen war. Das Reactionsprodukt war ein wahres Chaos der verschiedenartigsten Fractionen, deren Trennung grosse Schwierigkeiten bieten musste, wie aus Städel's Habilitationsschrift sofort ersichtlich ist.[1]) So wird es auch begreiflich, dass Städel, um überhaupt Resultate zu bekommen, 5 Kilogrm. gechlorten Chloräthyls bereiten musste, eine Arbeit, die in Anbetracht der grossen technischen Schwierigkeiten des Versuches — Anwendung von Chloräthyl und Chlor in gasförmigem Zustand und ausschliessliches Operiren in directem Sonnenlicht — als bewunderungswerth bezeichnet werden muss.

[1]) Dr. Wilh. Städel, Ueber die Substitutionsprodukte der Haloidäther des Aethyls und einige Derivate derselben. Tübingen 1869.

Die Ueberwindung dieser Schwierigkeiten ist aber beim Chloriren ebensowenig nothwendig oder zweckmässig, wie bei der Bromirung. Wird flüssiges Chloräthyl mit 1 Mol. Antimonpentachlorid versetzt und kurze Zeit im geschlossenen Rohr im Wasserbade erhitzt, so geht es, wie schon mitgetheilt, glatt in Aethylenchlorid über.

Bei den höheren Homologen — von der Propanreihe an — ist die Anwendung von zugeschmolzenen Röhren, ja selbst irgend welche Erhitzung auf höhere Temperatur, vollkommen überflüssig. Die Reaction verläuft bei den Bromirungen und Chlorirungen, wenn die Körper nicht, wie Chloräthyl und Bromäthyl, gar zu flüchtig sind, am besten, wenn man die Mischung in offenen Gefässen ganz kurze Zeit gelinde erwärmt, oder wenn man sie längere Zeit in der Kälte sich selbst überlässt. In den meisten Fällen verfuhren wir so, dass wir die Mischung aequimolekularer Mengen der zu substituirenden Körper mit Brom und Eisen, resp. mit Antimonpentachlorid in einem Kolben mit Rückflusskühler in ein warmes Wasserbad tauchten und sogleich, wenn die Reaction begann, herausnahmen. Sie ist alsdann sehr rasch beendet. Bei Chlorirungen in den höheren Reihen muss sogar stark gekühlt und nur tropfenweise Antimonpentachlorid zugesetzt werden. Das Stehenlassen in der Kälte erfordert Tage oder Wochen zur Vollendung der Reaction.

Nach Massgabe dieser Versuchsmethode haben wir nun eine grössere Anzahl von Halogenverbindungen der aliphatischen Reihe untersucht und sind zu Resultaten gelangt, die im Folgenden ausführlicher mitgetheilt werden sollen. Eine Uebersicht über unsere Resultate gewährt folgende Zusammenstellung:

1. Bromäthyl giebt Aethylenbromid.
2. Aethylidenbromid giebt $CH_2Br—CHBr_2$.
3. Propylbromid giebt Propylenbromid.
4. Isopropylbromid giebt Propylenbromid.
5. Chloräthyl giebt Aethylenchlorid.
6. Aethylidenchlorid giebt $CH_2Cl—CHCl_2$.
7. Normales Propylchlorid giebt Propylenchlorid.
8. Isopropylchlorid giebt Propylenchlorid.

Den Versuchen 2 und 6 legen wir besondere Wichtigkeit bei, da nach der herrschenden Ansicht ganz sicher Methylbromoform, resp. Methylchloroform erwartet werden musste.

Ferner fand Herr A. Kronstein im hiesigen Laboratorium, dass Propylenbromid und Trimethylenbromid Tribromhydrin liefern. Somit hat sich in allen Fällen ergeben, dass — bei Vermeidung unnöthig energischer Eingriffe, die zu Complicationen und höherer Halogenirung führen — das neu eintretende Halogenatom zu einem schon vorhandenen eine benachbarte Stellung einnimmt, dass es aber niemals an das gleiche Kohlenstoffatom tritt. Wo letztere Reaction dennoch von früheren Experimentatoren beobachtet worden ist, wie z. B. beim Bromiren von Bromäthyl unter unnöthig hohem Erhitzen, da findet aller Wahrscheinlichkeit nach eine secundäre Reaction (Abspaltung und Wiederanlagerung von Bromwasserstoff) statt; denn das sehr reichliche Entstehen höher gebromter Produkte, welche bei unserem Versuche nicht auftreten, beweist, dass wir es hier nicht mit einer einfachen Reaction zu thun haben.

Der Umstand, dass Bromäthyl bei normaler Bromirung glatt nur Aethylenbromid liefert, während es beim Erhitzen auf sehr hohe Temperatur mit Brom nach Hofmann, Caventou und Tawildarow Aethylidenbromid — freilich neben sehr viel anderen Produkten — giebt, legte den Gedanken nahe, dass Aethylenbromid beim Erhitzen für sich allein oder mit Bromwasserstoffsäure in Aethylidenbromid verwandelt würde. Dies ist aber nicht der Fall. Beim Erhitzen für sich allein auf höhere Temperatur oder mit rauchender Bromwasserstoffsäure während 13 Stunden auf 200° blieb es gänzlich unverändert. Ferner erschien es möglich, dass das Aethylidenbromid seine Bildung einer Spaltung des bei dem Versuch der genannten Forscher in grosser Menge gebildeten $CHBr_2—CH_2Br$ verdanke. Als wir aber das Tribromid mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 200° erhitzten, konnte eine Veränderung desselben nicht constatirt werden. Der Grund für die Bildung von Aethylidenbromid ist also wohl nur zu suchen in einer unter den complicirten Versuchsbedingungen eintretenden Spaltung des zuerst sich bildenden Aethylenbromids in Vinyl-

bromid und Bromwasserstoff, welch' letzterer sich aber wieder anlagert, um Aethylidenbromid zu bilden.

Unsere Versuche bewiesen also ausnahmslos, dass das neu eintretende Halogenatom bei normalem Reactionsverlauf niemals an dasselbe Kohlenstoffatom tritt, an welchem sich bereits Halogen befindet. Zu gleichen Resultaten gelangte im hiesigen Laboratorium Herr A. Kronstein, welcher zeigte,[1]) dass aus den zweifach gebromten Propanen durch Bromiren symetrisches Tribromhydrin gebildet wird. Völlig Analoges gilt nach seinen noch nicht veröffentlichten Versuchen bei der Tetrabromirung des Butans, worüber er Näheres später berichten wird. Durch Bromirung von primärem normalen Butylbromid erhielt er nämlich das gleiche Tetrabromid, welches aus Erytrit erhalten wird. Unter diesen Umständen war es sehr interessant zu untersuchen, welche Produkte Aethylenbromid beim Behandeln mit Brom und Eisen und Aethylenchlorid beim Chloriren mit Antimonpentachlorid liefern würden. Ihr Verhalten ist von dem des Aethylidenbromids und Aethylidenchlorids gänzlich verschieden. Während Aethylidenbromid schon bei 70°—80° durch Eisen und Brom mit der grössten Leichtigkeit bromirt wird und zwar so, dass aus

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CHBr_2 \end{matrix} \quad \text{glatt} \quad \begin{matrix} CH_2Br \\ | \\ CHBr_2 \end{matrix}$$

entsteht, und Aethylenchlorid, mit Antimonpentachlorid kurze Zeit im Wasserbad erhitzt, ganz entsprechend glatt $CHCl_2—CH_2Cl$ liefert, werden Aethylenbromid und Aethylenchlorid nur äusserst schwierig angegriffen. Erhitzt man Aethylenbromid mit Brom und Eisen auf dem Wasserbade, so wird es, ganz im Gegensatz zu den Isomeren und allen von uns untersuchten Monobromiden, gar nicht angegriffen. Beim Erhitzen auf 130° wird es sehr langsam substituirt. Es entstehen sehr wenig höher gebromte Produkte; bei Weitem das Meiste bleibt unverändert. Beim Erhitzen auf 180° wird ein grosser Theil verkohlt; der Rest besteht fast vollständig aus unverändertem Aethylenbromid. Dass bei sehr energischer, andauernder Halogenirung schliesslich doch Perchlor- und Perbrom-Aethan

[1]) Ber. 1891, 4245.

entstehen, ist aus der bekannten Perhalogenirung von Merz zu folgern.

Ebenso wird Aethylenchlorid beim Erhitzen mit Antimonpentachlorid während 12 Stunden im Wasserbad kaum angegriffen. Auch nach weiterem Erhitzen bis auf 140° während einiger Zeit ist immer noch keine nennenswerthe Einwirkung bemerkbar. Diese völlige Verschiedenheit im Verhalten von $\begin{matrix}CH_3\\|\\CHBr_2\end{matrix}$ und $\begin{matrix}CH_2Br\\|\\CH_2Br\end{matrix}$, von $\begin{matrix}CH_3\\|\\CHCl_2\end{matrix}$ und $\begin{matrix}CH_2Cl\\|\\CH_2Cl\end{matrix}$ gegen Brom und Eisen, resp. Antimonpentachlorid, steht im schroffsten Gegensatze zu dem, was man nach den bisher geltenden Annahmen erwarten musste und stimmt völlig mit dem bei der Substituirung von Monohalogenverbindungen Gefundenen überein. Weil sich bereits ein Bromatom an jedem Kohlenstoffatom befindet, tritt ein zweites nicht oder nur äusserst schwer ein. Das Aethylidenbromid aber, ebenso wie das entsprechende Chlorid, bei welchem ein halogenfreies Kohlenstoffatom vorhanden ist, werden mit derselben Leichtigkeit wie die Monobromide, resp. Monochloride substituirt.

Diese Schlussfolgerung ist in überraschender Weise durch Herrn A. Kronstein bestätigt worden, in dessen demnächst erscheinender Arbeit mitgetheilt werden wird, dass Brommethyl durch Brom und Eisen im Wasserbade nicht angegriffen wird, während Bromäthyl glatt in Aethylenbromid übergeht. Nur die halogenfreien Kohlenstoffatome sind es eben, welche bei diesen Reactionen glatt und leicht halogenirt werden. — Uebrigens bemerken wir, dass, wenn man zwei verschiedene Halogene (Chlor und Brom) einführt, wieder ganz andere, überraschende Erscheinungen eintreten, über welche Herr Petrenko-Kritschenko und V. Meyer später berichten werden.

Specieller Theil.

1. Bromirung von Bromäthyl.

Ein Molekül Brom und ein Molekül Bromäthyl wurden mit Eisendraht in eine Röhre eingeschmolzen und 1 Stunde im Wasserbad erhitzt. Beim Oeffnen entwichen Ströme von Bromwasserstoff, und das Bromäthyl war, abgesehen von einer

kleinen Menge, die unangegriffen blieb, glatt und ohne Nebenprodukte in Aethylenbromid übergeführt. Das Reactionsprodukt wurde mit Wasser und Alkali gewaschen, dann getrocknet und fractionirt. Das Thermometer steigt, ohne an irgend einer Stelle auch nur für einen Augenblick stehen zu bleiben, rasch von 40° auf 130° und nunmehr geht die ganze Menge constant bei 130° — 131° über. Diese erweist sich als reines Aethylenbromid, indem sie sofort beim Abkühlen durch Eis erstarrt.

Ueber die Einwirkung von Brom auf Bromäthyl liegen bisher folgende Ergebnisse vor. Hofmann[1]) erhielt durch Erhitzen von einem Molekül Bromäthyl mit einem Molekül Brom auf 170° zwei Körper, von denen der erste, bei 110° siedend, Aethylidenbromid $CH_3 - CHBr_2$ und der zweite mit dem Siedep. 186° $CH_2Br - CHBr_2$ ist. Caventou[2]) erhielt dieselben Resultate. Tawildarow[3]) erhitzte das Gemisch äquivalenter Mengen Bromäthyl und Brom 15 — 20 Stunden auf 180° — 200°, wobei alle 8 Stunden der gebildete Bromwasserstoff herausgelassen wurde. Durch sorgfältiges Fractioniren theilte er das Reactionsprodukt in zahlreiche Körper, von denen die Fractionen zwischen 110°—117° und 130°—140° die zwei Dibromide des Aethans enthalten mussten. Eine genaue Trennung dieser ergab ihm neben sehr wenig Aethylenbromid (133° — 135°), eine grosse Menge Aethylidenbromid (114°—115°). Denzel[4]) liess 1 Mol. Bromäthyl mit 1 Mol. Brom einige Monate im Licht stehen und erhielt Aethylidenbromid neben gebromtem Aethylidenbromid; er fand kein Aethylenbromid, was er mehrere Male besonders hervorhebt. Hieraus leitete er die Regel ab, dass bei Einführung von Halogenatomen an Stelle von Wasserstoff in halogen-substituirte Aethane das Halogenatom immer nur an denselben Kohlenstoff treten kann, an dem schon Halogen gebunden ist.

Es schien uns wünschenswerth, das von diesen Forschern erhaltene Aethylidenbromid aus eigener Anschauung kennen zu lernen, und wir haben daher den Versuch von Tawildarow in grösserem Massstabe wiederholt.

---

[1]) JB. 1860, 346. Anm.
[2]) Ann. Chem. 120, 322. [3]) Das. 176, 12. [4]) Das. 195, 202.

Ueber Aethylidenbromid.

12 Bomben, mit dem Gemisch äquivalenter Mengen Bromäthyl und Brom gefüllt, wurden auf 180° erhitzt und zwar nicht, wie Tawildarow angiebt, 15 — 20 Stunden, sondern nur 4—8 Stunden, da in dieser Zeit der Röhreninhalt fast entfärbt war. Die Röhren wurden mit grosser Vorsicht geöffnet, wobei aber doch ein beträchtlicher Verlust nie vermieden werden konnte, da der mit Gewalt entweichende Bromwasserstoff stets einen Theil des Röhreninhaltes mit fortriss. Von dem völlig gereinigten Reactionsprodukt stand uns eine Menge von 380 Grm. zu Gebote. Diese wurde nun fractionirt und nach 20 maliger Wiederholung der Destillation erhielten wir neben unverändertem Ausgangsmaterial und viel höher bromirten Produkten:

62 Grm. zwischen 107°—108° (Aethylidenbromid)
2 „ „ 125°—132° (Aethylenbromid?)

d. h. im Wesentlichen Aethylidenbromid.

Eine Analyse des Aethylidenbromids ergab:

0,1975 Grm. Substanz gaben 0,3968 Grm. AgBr.

Berechnet für $C_2H_4Br_2$:	Gefunden:
85,1	85,4 %.

So waren Tawildarow's Angaben in vollem Umfange bestätigt worden, nur liegt der Siedepunkt des reinen Aethylidenbromids nicht bei 110° oder 114°, wie öfters angegeben worden ist. Das reine Produkt siedet constant bei 107°—108°.[1])

Nach diesem Ergebnisse wiederholten wir noch mehrmals

---

[1]) Bei der Darstellung von Aethylidenbromid wiederholten wir auch den Versuch von Reboul (Bull. 1870, 328), der es aus Vinylbromid mit Bromwasserstoff von 55° Beaumé bei 100° im Rohr erhalten hat, während sich aus Vinylbromid mit rauchender Braumwasserstoffsäure Aethylenbromid bilden soll.

a) 30 Grm. Vinylbromid mit dem 2—3 fachen Volumen rauchender Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. 1,675) 18 Stunden im Wasserbad im Rohr erhitzt, gaben einen Körper vom Siedep. 105°—115°. Höher siedete nichts.

b) 30 Grm. Vinylbromid mit dem 2—3 fachen Volumen Bromwasserstoffsäure von 55° Beaumé (spec. Gew. 1,615) 31 Stunden auf 100° erhitzt, gaben eine gute Ausbeute eines Körpers vom Siedep. 107°—110°. Eine Analyse des reinen Körpers (107°—108°) ergab den für $C_2H_4Br_2$ berechneten Bromgehalt. So bildete sich also in beiden Fällen Aethylidenbromid.

die Bromirung des Bromäthyls bei niederer Temperatur bei Gegenwart von Eisendraht im geschlossenen Rohr und erhielten wieder dasselbe Resultat. So ergaben 50 Grm. Aethylbromid als Ausbeute:

4,1 Grm. zwischen 40°—100°,
2,5 „ „ 100°—120°,
3,3 „ „ 120°—130°,
40,4 „ bei 131° constant siedendes Aethylenbromid.

Das erhaltene Aethylenbromid erstarrte immer in Eis. Durch öftere Rectification lässt sich die Menge der niedriger siedenden Zwischenfractionen noch weiter verkleinern. Dass die Ausbeute an Aethylenbromid nicht noch grösser ist, liegt an der Flüchtigkeit des Aethylbromides, von welchem bei diesem Versuche nothwendig immer ein Theil verdampfen muss.

Erhitzt man Bromäthyl mit Brom und Eisen in einem offenen Kolben mit Rückflusskühler längere Zeit im Wasserbade, so bemerkt man auch eine Entwicklung von Bromwasserstoff, doch ist dieselbe so gering, dass ein sehr lange andauerndes Erhitzen nöthig wäre, um eine völlige Bromirung zu bewerkstelligen.

Eine Erklärung für die Verschiedenheit dieser Resultate könnte darin gefunden werden, dass sich zuerst bei der Bromirung Aethylenbromid bildet, welches bei längerem Erhitzen auf höhere Temperatur dann in Aethylidenbromid umgelagert wird. Wie schon früher erwähnt, versuchten wir Aethylenbromid allein durch 13 stündiges Erhitzen auf 180°—200° umzuwandeln; dann, als es ganz unverändert blieb, dasselbe bei Gegenwart von wässriger Bromwasserstoffsäure, und nochmals, indem wir es ebenso hoch erhitzten, nachdem es in einer Kältemischung mit gasförmiger Bromwasserstoffsäure völlig gesättigt war, also unter möglichst gleichen Versuchsbedingungen, wie bei der Bromirung von Bromäthyl, aber vergebens. Das Aethylenbromid blieb so gut wie unverändert. Auch eine Bromirung desselben mit 1 Mol. Brom bei 180°, um die Bildung von $CHBr_2—CH_2Br$ (bei Tawildarow) aus der Bromirung von vorher entstandenem $CH_2Br—CH_2Br$ zu erklären, und eine solche bis 100° bei Gegenwart von Eisendrat führte zu keinem Resultat. Wie schon in der Einleitung gesagt, blieb das Aethylenbromid im Wesentlichen unverändert.

Es bleiben demnach nur noch zwei Möglichkeiten der Erklärung für die verschiedenartige Bromirung des Bromäthyls: Entweder man nimmt an, dass das zuerst gebildete Aethylenbromid sich unter den Bedingungen der älteren Versuche in Vinylbromid und Bromwasserstoff spaltet, die wieder zu Aethylidenbromid zusammentreten, also im Sinne der Gleichungen:

$$\begin{matrix}CH_2Br\\|\\CH_2Br\end{matrix} = \begin{matrix}CHBr\\\|\\CH_2\end{matrix} + HBr, \qquad \begin{matrix}CHBr\\\|\\CH_2\end{matrix} + HBr = \begin{matrix}CHBr_2\\|\\CH_3\end{matrix}.$$

Oder man sieht in diesem Eintritt des Broms in verschiedene Plätze eine ähnliche Erscheinung, wie in der aromatischen Reihe bei der Bromirung des Toluols unter verschiedenen Bedingungen.

2. Bromirung von Aethylidenbromid. (1,1-Dibromäthan.)

Das aus Bromäthyl und Brom nach Tawildarow erhaltene Aethylidenbromid vom Siedep. 107°—108° wurde mit einem Molekül Brom und Eisen in einem Kolben mit Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt. Bei 70°—80° trat stürmische Bromwasserstoffentwicklung ein, die nach ungefähr einer Stunde beendigt war. (Auf das völlig verschiedene Verhalten des isomeren Aethylenbromids, das sich überhaupt kaum weiter bromiren lässt, wurde schon zuvor hingewiesen.) Das durch Waschen mit Wasser gereinigte Produkt wurde getrocknet und der Destillation unterworfen. Bei 100°—180° ging wenig über, bei 180°—190° die allergrösste Menge. Daraus wurde ein zwischen 184° und 187° siedender Körper in fast quantitativer Ausbeute erhalten, der sich identisch mit dem von Hofmann, Caventou und Tawildarow erhaltenen Tribromäthan erwies.

$$\begin{matrix}CH_3\\|\\CHBr_2\end{matrix} + Br_2 = \begin{matrix}CH_2Br\\|\\CHBr_2\end{matrix} + HBr.$$

Eine Analyse des Körpers ergab:

0,1579 Grm. Substanz gaben 0,3334 Grm. AgBr.

Berechnet für $C_2H_3Br_3$:	Gefunden:
89,89	89,85 %.

Wie schon früher erwähnt, ist die Bildung dieses unsymmetrischen Körpers deshalb sehr interessant, weil nach der

bisherigen Anschauung das noch nicht bekannte CH_3-CBr_3 entstehen sollte. Dasselbe ist vielleicht aus $CH_2=CBr_2$ durch Bromwasserstoffanlagerung zu erhalten.

3. Bromirung des normalen Propylbromids. (1-Brompropan.)

Linnemann[1]) erhitzte äquivalente Mengen Propylbromid und Brom 4 Stunden lang auf 130°—140° und erhielt als Hauptprodukt Propylenbromid (139°—140°). Diese, sowie andere seiner Angaben sind aber kaum beachtet und sogar oft angezweifelt worden (vergl. Beilstein, organ. Chem. 3. Aufl., 1, S. 172). Unsere Versuche haben die seinigen völlig bestätigt. Die Reaction verläuft beim Propylbromid viel stürmischer als beim Aethylbromid. Schon beim Zusammengeben von Brom und Propylbromid tritt starke Erwärmung ein, so dass es geboten war, das Brom langsam aus einem Tropftrichter zu dem mit Wasser gekühltem Bromid fliessen zu lassen. Nach $1^1/_2$-stündigem Erhitzen mit Brom allein auf 100° im Rohr war aber das Propylbromid grösstentheils unangegriffen geblieben. Giebt man dagegen Eisendraht dazu, so bemerkt man nach gleich langem Erhitzen im Wasserbade beim Oeffnen der Röhre eine sehr starke Bromwasserstoffentwicklung, und es ist quantitativ Propylenbromid (139°—141°) gebildet worden.

Sogar die Anwendung geschlossener Röhren erwies sich als überflüssig, man braucht nur die Mischung äquivalenter Mengen von Propylbromid und Brom mit Eisendraht in einem mit Rückflusskühler verbundenem Kolben auf dem Wasserbade gelinde zu erwärmen. Bei 50°—60° tritt eine enorme Bromwasserstoffentwicklung ein, und nach $^1/_2$ Stunde ist die Bromirung beendet. Stets erhält man ausser ganz wenig Nebenprodukten glatt Propylenbromid vom Siedep. 139°—141°, sodass die Bromirung im Sinne der Gleichung verläuft:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2Br \end{array} + Br_2 = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHBr \\ | \\ CH_2Br \end{array} + HBr.$$

Um zu versuchen, ob bei langsamerer Einwirkung und ohne Erwärmung vielleicht Trimethylenbromid $CH_2Br-CH_2-CH_2Br$

[1]) Ann. Chem. 161, 41.

gebildet würde, wurde das Gemisch von 1 Mol. Propylbromid und 1 Mol. Brom mit Eisendraht 14 Tage lang in der Kälte stehen gelassen. Die Bromirung hatte zwar stattgefunden, aber es war wiederum Propylenbromid gebildet.

4. Bromirung von Isopropylbromid. (2-Brompropan.)

Auch hier wurde Linnemann's Beobachtung[1]) bestätigt: er hatte durch Erhitzen äquivalenter Mengen von Isopropylbromid und Brom auf 140°—150° Propylenbromid erhalten.

Bei Gegenwart von Eisendraht geht die Bromirung leichter von Statten:

1 Mol. Isopropylbromid und 1 Mol. Brom wurden mit Eisendraht im geschlossenen Rohr 5 Stunden auf 100° erhitzt. Beim Oeffnen entwichen Ströme von Bromwasserstoff. Der gereinigte und getrocknete Rückstand ergab beim Fractioniren neben wenig höher bromirten Körpern dasselbe Propylenbromid vom Siedep. 139°—141°, das vorher aus dem normalen Bromid erhalten worden war. Es gab:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHBr \\ | \\ CH_3 \end{array} + Br_2 = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHBr \\ | \\ CH_2Br \end{array} + HBr.$$

Auch hier braucht man nicht in geschlossenen Gefässen zu arbeiten. Erhitzt man die Mischung äquivalenter Mengen von Isopropylbromid und Brom mit Eisen im Kolben mit Rückflusskühler auf dem Wasserbad auf 60°, so tritt starke Bromwasserstoffentwicklung ein, und nach kurzer Zeit ist die Reaction beendet.

5. Chlorirung von Chloräthyl.

Der Erste, der eine Chlorirung von Chloräthyl unternahm, war Regnault, der in seiner bekannten Abhandlung[2]) genau beschreibt, wie er die beiden Gase bei Sonnenlicht auf einander einwirken liess. Er erhielt zwei Reihen isomerer Verbindungen. Von Dichloräthanen fand er aber nur das von ihm sogenannte Aldehydchlorid, im Sinne der Gleichung:

$$CH_3-CH_2Cl + Cl_2 = CH_3-CHCl_2 + HCl.$$

[1]) Ann. Chem. **136**, 51.
[2]) Ann. Chem. **33**, 327.

Es siedete bei 65°, während Aethylenchlorid bei 85° siedet. Ausserdem erhielt er zahlreiche höher gechlorte Produkte. Städel[1]) wiederholte diese Versuche und erhielt ganz dieselben Resultate wie Regnault. Als einziges Produkt der Monochlorirung des Chloräthyls erkannte er das Aethylidenchlorid, während er, wie er wiederholt hervorhebt, selbst bei Verarbeitung von 5000 Grm. Substanz keine Spur des isomeren Aethylenchlorids erhielt. Geuther[2]) erhielt bei dem gleichen Versuch Spuren von Aethylenchlorid, schrieb aber dessen Entstehung einer Verunreinigung des angewandten Chloräthyls zu, welcher Ansicht auch Städel sich anschloss. Damoiseau[3]) leitete ein Gemenge von Chloräthyl und Chlor über auf hohe Temperatur erhitzte Thierkohle und erhielt auch Aethylidenchlorid. Es musste in Folge dessen natürlich sehr in Erstaunen setzen, dass Krämer[4]) in den Nebenprodukten der Chloralfabrikation ausser Aethylidenchlorid Aethylenchlorid erhielt und zwar in reichlicher Menge. Er wies damals schon darauf hin, dass die Regel nicht allgemein gültig sein könne, dass neu eintretende Halogenatome nur an mit Halogen schon beladene Kohlenstoffe treten. Damit stimmte es auch überein, dass er weder Methylchloroform noch gechlortes Methylchloroform (CCl_3—CH_2Cl) in den Nebenprodukten vorfand.

Bei unseren Versuchen konnte in erheblich bequemerer Weise gearbeitet werden, da wir flüssiges Chloräthyl anwandten und es mit Antimonpentachlorid in geschlossenen Röhren erhitzten. Werden äquivalente Mengen dieser beiden Agentien im Wasserbade einige Stunden erhitzt, so ist neben wenig unangegriffenem Chloräthyl eine grosse Menge eines constant bei 84° siedenden Oels gebildet, welches sich als Aethylenchlorid erweist. Bei der Destillation des gewaschenen und getrockneten Reactionsproduktes beginnt das Sieden schon bei der leisesten Erwärmung, da stets etwas unverändertes Chloräthyl vorhanden ist. Dann steigt das Thermometer sehr rasch

[1]) Ann. Chem. 195, 182. Z. Chem. 1871, 197 u. 513. Ausserdem in seiner Habilitationsschrift, Tübingen 1869.

[2]) JB. 1870, 436. Z. Chem. 1871, 147.

[3]) Bull. 27, 113.

[4]) Ber. 3, 257.

und ohne stehen zu bleiben auf 80°, und zwischen 80°—84° destillirt das Uebrige. Durch nochmalige Fractionirung erhält man eine reichliche Menge von reinem Aethylenchlorid (Siedepunkt constant bei 82°—84°). Ueber den Punkt, bei welchem das Aethylidenchlorid siedet (58°), geht das Quecksilber ohne jede Unterbrechung des raschen Steigens hinaus. Der Versuch wurde öfters wiederholt und ergab stets eine Umsetzung im Sinne der Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2Cl \end{matrix} + SbCl_5 = \begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CH_2Cl \end{matrix} + HCl + SbCl_3.$$

6. Chlorirung von Aethylidenchlorid. (1,1-Dichloräthan.)

Wie die entsprechende Bromirung des Aethylidenbromids, so war auch dieser Versuch deshalb ganz besonders wichtig, weil nach der herrschenden Anschauung sicher Methylchloroform als Produkt der Monochlorirung erwartet werden musste.

Städel erhielt beim Chloriren von 400 Grm. Aethylidenchlorid Methylchloroform[1]) (dessen Menge er nicht angiebt) neben mehr als 100 Grm. $CH_2Cl-CHCl_2$ (welches wir als einziges, in wesentlicher Menge auftretendes Produkt erhielten). Krämer[2]) dagegen vermochte aus den Nebenprodukten der Chloralfabrikation kein Methylchloroform zu isoliren.

Unsere Versuche gaben folgende Resultate: Zu 50 Grm. Aethylidenchlorid wurden vorsichtig unter Umschütteln allmählich 150 Grm. Antimonpentachlorid gegeben. Bei ganz gelindem Erwärmen am Rückflusskühler entweichen Ströme von Salzsäure, deren Entwicklung nach einigen Stunden aufhört. Die Flüssigkeit wird in Wasser gegossen, und mit Wasserdampf destillirt. Man trocknet mit Chlorcalcium und fractionirt. Bis 100° geht fast nichts über, bei 100°—110° sehr wenig, die Hauptmenge siedet zwischen 110° und 120° und wieder nur sehr wenig höher. Aus der Hauptfraction wurde durch weitere Destillation ein zwischen 111° und 112° constant siedender Körper in grosser Menge erhalten, während Methylchloroform bei 74° siedet. Der Versuch wurde mehrfach

[1]) Ann. Chem. 195, 182 und Ber. 6, 1403.
[2]) Ber. 3, 257.

wiederholt und ergab stets dasselbe Resultat, im Sinne der Gleichung:

$$CH_3-CHCl_2 + SbCl_5 = CH_2Cl-CHCl_2 + HCl + SbCl_3.$$

Die Analyse ergab:

0,2127 Grm. Substanz lieferten 0,689 Grm. AgCl.

Berechnet für $C_2H_3Cl_3$:	Gefunden:
79,7	79,96 %.

Aethylenchlorid verhält sich, wie früher schon gesagt, ganz anders. Es zeigt, wenn man es 12 Stunden lang im Wasserbade im geschlossenen Rohr der Einwirkung des Antimonpentachlorids aussetzt, sogar wenn man es noch höher erhitzt, keine Einwirkung. Zur Chlorirung desselben dürfte also sehr langes und hohes Erhitzen nöthig sein.

7. Chlorirung des normalen Propylchlorids. (1-Chlorpropan.)

Schorlemmer[1]) erhielt bei der Chlorirung von Propan bei Gegenwart von Jod neben normalem Propylchlorid Propylenchlorid. Er bemerkt ausdrücklich, dass dies sehr wichtig sei, im Gegensatz zu den bei der Chlorirung von Aethan erhaltenen Resultaten. „Jedenfalls steht diese Thatsache im Widerspruch mit den bis jetzt aufgestellten Theorien der Substitution."

Wir mischten äquivalente Mengen von normalem Propylchlorid mit Antimonpentachlorid, wobei unter starker Salzsäureentwicklung Erwärmung eintrat. Da auf diese Weise von dem niedrig siedenden Chlorid viel verloren geht, erwies es sich zweckmässiger, das Chlorid in einem Kolben mit Rückflusskühler durch Eis zu kühlen und dann erst Antimonpentachlorid hinzuzufügen. In der Kälte trat keine Reaction ein. Beim Erwärmen entwickelten sich bei 35°—45° reichlich Salzsäuredämpfe und nach einigen Minuten war die Reaction beendet. Das Produkt wurde mit Wasser zersetzt und mit Wasserdampf destillirt. Das übergegangene Oel wurde getrocknet und fractionirt. Es hatte sich neben ganz wenig zwischen 100°—120° siedenden Körpern die ganze Masse in einen zwischen 95° und

[1]) Ann. Chem. 150, 214 u. 215 u. 152, 159.

100° siedenden verwandelt, der bei weiterer Destillation das bei 96°—98° constant siedende Propylenchlorid lieferte.

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2Cl \end{array} + SbCl_5 = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHCl \\ | \\ CH_2Cl \end{array} + HCl + SbCl_3.$$

Die Analyse ergab:

0,1424 Grm. Substanz lieferten 0,3578 Grm. Ag Cl.

Berechnet für $C_3H_6Cl_2$:	Gefunden:
62,8	62,2 %.

8. Chlorirung von Isopropylchlorid. (2-Chlorpropan.)

Zu dem in einem Kolben mit Kühler befindlichen und durch eine Kältemischung gut gekühlten Antimonpentachlorid wurde 1 Mol. auch gekühltes Isopropylchlorid hinzugegeben. Es trat in der Kälte eine sehr energische Umsetzung ein, die, ohne dass Erwärmung nöthig ist, verlief. Nach kurzer Zeit wurde die Masse mit Wasser zersetzt und mit Wasserdampf destillirt. Das Destillat, welches getrocknet wurde, lieferte beim Fractioniren unter 95° so gut wie gar nichts, zwischen 95°—100° eine grosse Menge des, nach nochmaliger Destillation bei 96°—97° constant siedenden Propylenchlorids. Ueber 100° destillirte nur noch eine sehr kleine Menge über.

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHCl \\ | \\ CH_3 \end{array} + SbCl_5 = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHCl \\ | \\ CH_2Cl \end{array} + HCl + SbCl_3.$$

Die Analyse ergab:

0,1541 Grm. Substanz gaben 0,3932 Grm. AgCl.

Berechnet für $C_3H_6Cl_2$:	Gefunden:
62,8	63,1 %.

Welche Schlüsse aus den mitgetheilten Versuchen zu ziehen sind, ist in der Einleitung dargelegt worden. Eine Bemerkung möge indessen noch gestattet sein. Unsere Versuche ergaben vielfach Resultate, welche von den durch frühere Beobachter erhaltenen abweichen. Es liegt uns jedoch fern, wie hier nochmals ausdrücklich betont werden soll, die positiven Angaben dieser Forscher zu bestreiten oder auch

nur in Zweifel zu ziehen. Sie arbeiteten eben unter wesentlich anderen Bedingungen, wie wir. Das aber glauben wir mit Sicherheit hervorheben zu dürfen, dass jene älteren Substitutionsversuche nicht dazu berechtigen, eine Gesetzmässigkeit abzuleiten, da die erhaltenen Dibromide und Dichloride stets nur Nebenprodukte, d. h. in kleiner Menge auftretende Produkte einer complexen Reaction waren, und der gesammte Substitutionsvorgang daher nicht das war, was wir als einen „normalen" bezeichnen. Ein solcher liegt indessen bei unseren Versuchen vor, da das gewünschte Produkt der Monosubstituirung stets allein oder in weitaus überwiegender Menge erhalten wurde.

Wir arbeiteten zwar niemals mit Kilogrammen, sondern wandten die zu substituirenden Körper in Mengen von nicht über 50 Grm. an. Aber bei dem glatten Verlauf der Reaction erhielten wir immer leicht constant siedende Körper und konnten uns überzeugen, dass Nebenfractionen von irgend welcher Constanz des Siedepunktes nicht auftraten. Es ist aber, nach der Natur der Arbeitsmethode — fractionirte Destillation — durch derartige Beobachtungen nicht absolut ausgeschlossen, dass spurenweise auftretende Körper, welche bei Verwendung von 50 Grm. unentdeckt bleiben, bei Verarbeitung von Kilogrammen sich verrathen würden. Von Einfluss auf unsere Schlussfolgerungen wäre dies indessen nicht, da solche Substanzen, wenn überhaupt vorhanden, jedenfalls in so kleiner Menge aufträten, dass sie für die Beurtheilung des Substitutionsvorganges nicht wesentlich wären.

Dass bei „normalem" Reactionsverlauf die von uns aufgestellte Gesetzmässigkeit gilt, dürfte schon nach dem bis jetzt gesammelten Material nicht zu bezweifeln sein; doch ist beabsichtigt, den Versuchen eine noch weitere Ausdehnung zu geben. Dies ist aber weniger einfach, als es vielleicht erscheinen möchte, da in den höheren Reihen die isomeren Dihalogenide meist nur spärlich bekannt und, zumal hinsichtlich ihrer Constitution, vielfach noch nicht aufgeklärt sind.

Versuche in der Butanreihe.

Nachdem wir uns durch das völlig übereinstimmende Verhalten der untersuchten Aethan- und Propanverbindungen von

der Gültigkeit der von uns aufgestellten Gesetzmässigkeit überzeugt hatten, haben wir dieselbe zunächst in der Butanreihe weiter zu prüfen gesucht. Leider lassen sich aber hier zur Zeit die von uns isolirten Bihalogenverbindungen durch Siedepunktsbestimmung nicht sicher mit solchen von bekannter Structur idendificiren und wir können daher vorläufig nur constatiren, dass wir keine Beobachtung gemacht haben, welche mit der von uns aufgestellten Regel im Widerspruch steht, wenn auch unsere Versuche in der Butanreihe nach der Lage der Verhältnisse als neue Beweise für die Gültigkeit der Regel noch nicht angesehen werden können.

Noch ist die Bemerkung vorauszuschicken, dass die Versuche, zumal die Chlorirungen, in der Butanreihe nicht alle so glatt verlaufen, wie in der Aethan- und Propanreihe, sondern dass in mehreren Fällen höher siedende Fractionen auftraten, und die Dihalogenide nicht immer von ganz constantem Siedepunkt erhalten wurden. Wir mussten uns zuweilen begnügen, Fractionen zu analysiren, welche innerhalb von 5° kochten — deren Analyse immerhin über die Zusammensetzung keinen Zweifel liess. Um in der Butanreihe in allen Fällen ganz reine, völlig constant siedende Produkte zu erhalten, muss mit erheblich grösseren Mengen gearbeitet werden, als es in den niederen Reihen erforderlich ist.

Wir beobachteten Folgendes:

9. Wird normales Butylbromid, $CH_3—CH_2—CH_2—CH_2Br$, bromirt, so entsteht ein Dibromid vom Siedep. 157°. Das normale Butylenbromid $CH_3—CH_2—CHBr—CH_2Br$ siedet bei 166°—167°, liegt also nicht vor.

10. Secundäres Butylbromid $CH_3—CH_2—CHBr—CH_3$ liefert den gleichen Körper vom Siedep. 157°. — Dieser Siedepunkt ist nun aber der des Pseudobutylenbromids,

$$CH_3—CHBr—CHBr—CH_3,$$

dessen Entstehung aus dem secundären Monobromid zu erwarten war, während seine Bildung aus primärem Butylbromid ebenfalls verständlich wäre, da nach den Versuchen von Kekulé und Schrötter[1]) primäres Propylbromid leicht (durch Aluminiumbromid) in secundäres übergeht, und es daher sehr wohl möglich erscheint, dass das normale Butylbromid sich

[1]) Ber. 12, 2279.

analog verhält — also bei unserem Versuch zunächst in secundäres Bromid übergeht, das dann in völlig normaler Weise gemäss unserer oben aufgestellten Regel bromirt wird. Dieser Schluss kann indessen so lange noch nicht als sicher bezeichnet werden, als das Butylidenbromid $CH_3—CH_2—CH_2—CHBr_2$ unbekannt ist. Es ist möglich, dass dieses einen dem $CH_3—CHBr—CHBr—CH_3$ nahe liegenden Siedepunkt hat, und es dürfte dann nicht ganz leicht sein, die Constitution des von uns erhaltenen Körpers festzustellen. Vor allem muss natürlich dieses unbekannte Butylidenbromid $CH_3—CH_2—CH_2—CHBr_2$ dargestellt und mit unserem Dibromid verglichen werden. Sollten die physikalischen Eigenschaften eine Unterscheidung der beiden Körper nicht zulassen, so wäre dieselbe auf chemischem Wege anzustreben; vielleicht wäre auch die Untersuchung anderer physikalischer Constanten in diesem Falle von Werth.

Völlig analog ist das Resultat bei der Chlorirung des normalen Butylchlorids (13). $CH_3—CH_2—CH_2—CH_2Cl$ liefert ein Dichlorid vom Siedep. 115°—120. Dies ist der Siedepunkt einer Verbindung, welche von Scheschukow[1]) beschrieben ist und von ihm als Pseudobutylenchlorid

$$CH_3—CHCl—CHCl—CH_3$$

betrachtet wird, so dass wir ein der Bromirung ganz analoges Resultat erhalten haben. Allein auch das normale Butylidenchlorid $CH_3—CH_2—CH_2—CHCl_2$ ist leider noch nicht sicher bekannt, und ohne Vergleich mit diesem ist unsere Substanz nicht sicher zu identificiren.

Die Verhältnisse liegen also hier noch schwieriger, wie bei den analogen Bromiden, wo die eine in Frage kommende Verbindung doch wenigstens absolut sicher bekannt und genau untersucht ist, während dies bei den Chloriden von keiner mit der gleichen Sicherheit behauptet werden kann. Es müssen daher, bevor aus unseren Beobachtungen über die Chlorirung des normalen Butylchlorids ein sicherer Schluss gezogen werden kann, die beiden genannten Isomeren aus $CH_3—CH=CH—CH_3$ und Chlor, sowie aus normalem Butyraldehyd und Chlorphosphor neu dargestellt und genau untersucht werden.

Auch Isobutylbromid (11) und Isobutylchlorid (14), sowie tertiäres Butylbromid (12) und tertiäres Butylchlorid (15) sind

[1]) Ber. 17, Ref. 412.

von uns untersucht worden, und wir haben Resultate erhalten, die unseren Erwartungen völlig entsprechen.

11. $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH-CH_2Br$ liefert ein Dibromid vom Siedepunkt des $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CBr-CH_2Br$.

12. $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CBr$ liefert ein Dibromid vom gleichen Siedepunkt.

14. $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH-CH_2Cl$ liefert ein Dichlorid vom Siedepunkt des $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CCl-CH_2Cl$.[1])

15. $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CCl$ liefert ein Dichlorid vom Siedepunkt des $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CCl-CH_2Cl$.

Wenn somit diese Resultate ganz die von uns vorausgesehenen sind, so können wir doch zur Zeit noch nicht sicher behaupten, dass die erhaltenen Dihalogenide die ihnen hier zugeschriebene Constitution besitzen, da die in Frage kommenden Isomeren nicht genügend bekannt sind.

Hiernach wird es umfangreicher Vorarbeiten bedürfen, um unsere in der Butanreihe angestellten Versuche zur Prüfung unserer Regel verwerthbar zu machen. Dieselben sind bereits im hiesigen Laboratorium in Angriff genommen, doch wird ihre Durchführung geraume Zeit erfordern. Wir begnügen uns heute, die von uns angestellten Versuche im Folgenden mitzutheilen.

---

[1]) Das Produkt der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Isobutyraldehyd ist von Oeconomides unter Beilegung der Formel

$$(CH_3)_2-CHCl-CH_2Cl$$

beschrieben worden. (Bull. **35**, 498 und JB. **1881**, 592.) Diese Formel ist indessen höchst unwahrscheinlich. Der Verfasser hatte jedenfalls ein unreines Isobutylidenchlorid in Händen.

9. Bromirung von normalem Butylbromid. (1-Brombutan.)

Linnemann[1]) erhielt beim Erhitzen von normalem Butylbromid mit Brom während 5 Stunden auf 150° ein bei 166°—167° siedendes Dibromid, das identisch ist mit dem von Würtz aus Aethylvinyl dargestellten von der Formel $CH_3-CH_2-CHBr-CH_2Br$. Die Reaction Linnemann's verläuft aber keineswegs glatt, wie wir uns überzeugt haben, da in sehr erheblicher Menge höher siedende Produkte entstehen. — Wir stellten uns das normale Butylbromid nach Lieben und Rossi[2]) aus dem normalen Butylalkohol dar, der in der Kälte mit Bromwasserstoff gesättigt und dann mit wässriger conc. Bromwasserstoffsäure im Rohre erhitzt wurde. Das Bromid hat einen Siedep. von 100°. 1 Mol. dieses Körpers wurde mit 1 Mol. Brom und Eisen im Kolben unter Rückfluss vorsichtig auf dem Wasserbade erwärmt. Bei 50°—60° tritt starke Bromwasserstoffentwicklung ein, die nach kurzer Zeit beendet ist. Der dunkelbraune Rückstand wurde mit Alkali und Wasser gewaschen, getrocknet und fractionirt. Neben wenig unverändertem Bromid wurde ein zwischen 155° und 160° siedender Körper erhalten, der nach weiterem Fractioniren constant bei 157° siedete.

Eine Analyse dieses Körpers ergab:

0,1453 Grm. Substanz gaben 0,2537 Grm. AgBr.

	Berechnet für $C_4H_8Br_2$:	Gefunden:
Br	74,08	74,3 %.

Ein Vergleich mit dem Pseudobutylenbromid,

$(CH_3-CHBr-CHBr-CH_3)$,

aus der Fabrik von Kahlbaum zeigte, dass das entstandene Dibromid den gleichen Siedepunkt hatte. Es müsste demnach eine Umlagerung im Sinne des Versuchs von Kekulé und Schrötter stattgefunden haben und anstatt des normalen, von Linnemann erhaltenen Dibromids, das

$CH_3-CHBr-CHBr-CH_3$

gebildet sein. Um diese Umlagerung zu vermeiden, wurde 1 Mol. des normalen Butylbromids mit 1 Mol. Brom und Eisen während 6 Wochen bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Es hatte Einwirkung stattgefunden, aber es war

[1]) Ann. Chem. **136**, 51. [2]) Das. **158**, 161.

neben unverändertem Ausgangsprodukt und ganz wenig höher siedenden Körpern der gleiche zwischen 150° und 160° siedende Körper entstanden. Da Grabowsky und Saytzeff[1]) für das aus $CH_3—CH_2—CH=CH_2$ erhaltene Dibromid den Siedep. 164°—165° sicher festgestellt haben, und das von Würtz aus Methylallyl $CH_3—CH=CH—CH_3$ erhaltene Dibromid den Siedep. 157°—158° hat, so ist sehr wahrscheinlich, dass bei unserem Versuche eine Umlagerung stattgefunden hat, indem sich das normale Butylbromid zuerst in das secundäre umlagert, welches dann weiter bromirt wird. Wir versuchten daher eine Umlagerung des normalen Butylbromids zu bewerkstelligen.

Versuche zur Umlagerung des normalen Butylbromids.

Entsprechend der von Kekulé und Schrötter[2]) ausgeführten Umlagerung von Propylbromid in Isopropylbromid versuchten wir die Umlagerung in der Butanreihe. Um möglichst die gleichen Bedingungen, wie bei der Bromirung des normalen Butylbromids einzuhalten, nahmen wir, anstatt wie jene Forscher Aluminiumbromid, Eisendraht, welcher mit Brom einige Zeit lang in Berührung gelassen war. Nachdem das Brom abgedunstet worden, wurde das normale Bromid $^1/_2$ Stunde unter Rückfluss damit gekocht. Beim Fractioniren ergab sich, dass das Bromid unverändert geblieben war. Es wurde deshalb nochmals mit Eisendraht, der in Brom gelegen hatte, 7 Stunden lang in einem zugeschmolzenen Rohr im Wasserbad erhitzt. Ein Theil war verkohlt, der Rest aber unverändertes, normales Butylbromid. Auch wenn man mit angeätztem Eisendraht kocht und einen starken Strom von Bromwasserstoff $^1/_2$ Stunde lang hindurch leitet, wird es nicht umgelagert, sodass eine Umwandlung in das secundäre Bromid nicht gelungen ist. — Versuche mit Aluminiumchlorid und -Bromid haben wir nicht angestellt, da sie nicht den Bedingungen unseres Bromirungsversuches entsprechen. Solche werden voraussichtlich zu einer Umlagerung führen.

---

[1]) Ann. Chem. 179, 330.
[2]) Ber. 12, 2279.

10. Bromirung des secundären Butylbromids. (2-Brombutan.)

Da die Bildungsweise und die Eigenschaften des secundären Butylbromids in den Lehrbüchern bis jetzt noch nicht angeführt sind, so sollen sie hier kurz erwähnt werden.

a) Darstellung des secundären Butylbromids.

Der aus der Fabrik von Kahlbaum bezogene secundäre Butylalkohol wurde mit Bromwasserstoffgas in der Kälte gesättigt und dann mit dem gleichen Volumen rauchender Bromwasserstoffsäure 4 Stunden lang im Wasserbade im Rohr erhitzt, bis sich das Volumen des abgeschiedenen Oeles nicht mehr vergrösserte. Das Produkt wurde gereinigt und sorgfältig fractionirt. Es ergab sich ein Körper vom Siedepunkt 90°—93°.

Die Analyse gab folgendes Resultat:

0,1505 Grm. Substanz gaben 0,205 Grm. AgBr.

	Berechnet für C_4H_9Br:	Gefunden:
Br	58,4	58 %.

b) Bromirung des secundären Butylbromids.

Ein Molekül secundäres Butylbromid wurde mit einem Molekül Brom und mit Eisendraht im Kolben mit Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt. Bei 50°—60° trat starke Bromwasserstoffentwicklung ein, die, ohne dass weiter erhitzt zu werden brauchte, $^1/_2$ Stunde andauerte. Das gereinigte und getrocknete Produkt wurde fractionirt. Bei 145°—150° ging wenig über, der grösste Theil bei 150°—159°, aus dem ein bei 153°—155° constant siedender Körper erhalten wurde — derselbe, welcher aus dem normalen Monobromid entstanden war. Die Analyse ergab:

0,1371 Grm. Substanz lieferten 0,2416 Grm. AgBr.

Berechnet für $C_4H_8Br_2$:	Gefunden:
74,1	74,9 %.

Somit ist die Bromirung wahrscheinlich nach folgender Gleichung vor sich gegangen:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CHBr \\ | \\ CH_3 \end{array} + Br_2 = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHBr \\ | \\ CHBr \\ | \\ CH_3 \end{array} + HBr.$$

11. Bromirung von Isobutylbromid. (1-Brom-2-Methylpropan.)

Ein Molekül Isobutylbromid wurde mit einem Molekül Brom und mit Eisendraht in einem Kolben mit Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erwärmen auf 40°—50° trat plötzlich eine gewaltsame Einwirkung ein und in wenigen Minuten war die Bromwasserstoffentwicklung beendet. Das gereinigte und gewaschene Produkt musste sehr sorgfältig fractionirt werden, da sich neben unveränderter Substanz eine grosse Menge höher bromirter Produkte gebildet hatte. Aus der Fraction zwischen 145° und 152° wurde endlich als Hauptreactionsprodukt das zwischen 148° — 149° siedende Isobutylbromid erhalten, welches sich gleichsiedend mit dem bekannten (von Kallbaum bezogenen) erwies. Die Reaction war nach folgender Gleichung eingetreten:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH-CH_2Br + Br_2 = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CBr-CH_2Br + HBr.$$

Aus der Fraction von 207°—220° wurde ein bei 213°—216° siedender Körper erhalten, der sich als ein Tribrombutan erwies.

Die Analyse ergab:

0,248 Grm. Substanz gaben 0,4752 Grm. AgBr.

Berechnet für $C_4H_7Br_3$:	Gefunden:
81,35	81,5 %.

Da somit bei diesem Versuche nicht „normale“ Monobromirung eingetreten war, sondern — ähnlich wie bei den älteren Versuchen Regnault's, Städel's u. A. in der Aethanreihe — reichlich höher substituirte Produkte gebildet waren, wurde der Versuch unter Ausschluss jeglicher Erwärmung wiederholt. Aequivalente Mengen von Isobutylbromid und Brom wurden mit Eisen während 6 Wochen bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Die Bromirung hatte stattgefunden und bei dem Fractioniren des gereinigten Produktes ging bei Weitem das Meiste, neben sehr wenig höher bromirter Substanz, zwischen 148°—150° über, sodass hier fast ausschliesslich Isobutylbromid gebildet war.

Eine Analyse ergab:

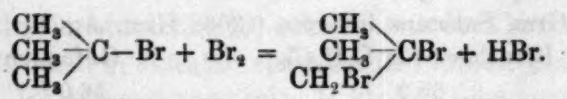
0,1434 Grm. Substanz lieferten 0,2513 Grm. AgBr.

Berechnet für $C_4H_9Br_2$:	Gefunden:
74,1	74,5 %.

12. Bromirung des tertiären Butylbromids. (2-Brom-2-Methylpropan.)

Trimethylcarbinol wurde mit dem gleichen Volumen rauchender Bromwasserstoffsäure mehrere Stunden im Wasserbade erhitzt. Das gereinigte Produkt lieferte beim Fractioniren tertiäres Butylbromid vom Siedep. 72°. Es wurden 40% der theoretischen Ausbeute erhalten.

Ein Molekül tertiäres Butylbromid wird mit einem Molekül Brom und Eisen in einem Kolben mit Rückflusskühler vorsichtig versetzt. Schon bei der Zugabe von Brom entwickelten sich Dämpfe von Bromwasserstoff, welche beim Hineinwerfen des Eisendrahtes noch reichlicher auftraten. Ohne dass Erwärmung nöthig, war nach $^1/_2$ Stunde die Reaction beendet. Das gereinigte und getrocknete Produkt wurde fractionirt und gab zwischen 60° und 135° sehr wenig Destillat, zwischen 135°—155° ging der Rest über. Höher bromirte Körper waren nicht entstanden. Aus letzterer Fraction wurde ein zwischen 145° und 150° siedender Körper erhalten, der, gleich dem aus Isobutylbromid und Brom entstandenen, Isobutylenbromid ist.



Eine Analyse des Körpers ergab:

0,139 Grm. Substanz lieferten 0,2418 Grm. AgBr.

Berechnet für $C_4H_8Br_2$:	Gefunden:
74,1	74 %.

Der glatte Verlauf dieser Reaction und die leichte Bromirung eines tertiären Bromides ist um so interessanter, als wie bekannt eine Bromirung der Trimethylessigsäure[1]) und anderer derartiger Säuren, in denen ein tertiäres Wasserstoffatom durch Carboxyl ersetzt ist, bis jetzt nie zu einer bromirten Säure geführt hat.

Von den Bromiden des Butans wird das Isobutylbromid am heftigsten angegriffen, und es scheint darnach, als ob das Brom am leichtesten ein tertiäres Wasserstoffatom substituirt.

[1]) Reformatzky, Ber. 23, 1594.

13. Chlorirung von normalem Butylchlorid. (1-Chlorbutan.)

Dasselbe wurde nach der Vorschrift von Lieben und Rossi[1]) aus dem Alkohol mit rauchender Salzsäure dargestellt. Es wurde in einen Kolben gegeben, versehen mit einem doppelt durchbohrten Kork, in dem sich ein Tropftrichter und ein schief aufrecht stehender Kühler befand, um den Verlust von eventuell herausspritzenden Flüssigkeitstheilchen zu vermeiden. Man liess nun allmählich 1 Mol. Antimonpentachlorid hinzutropfen. In der Kältemischung fand keine Einwirkung statt, bei gewöhnlicher Temperatur trat dieselbe aber dann plötzlich mit grosser Heftigkeit ein, und es blieb eine dunkel-violette Flüssigkeit zurück. Die Masse wurde mit Wasser zersetzt und dann mit Wasserdampf destillirt. Das übergegangene Oel wurde vom Wasser getrennt und getrocknet. Bei der Fractionirung ging bis 115° wenig über, von 115°—128° steigt das Thermometer langsam, aber auch bei höherer Temperatur siedet noch eine nicht unerhebliche Menge. Aus der Fraction 115°—128° wurde ein zwischen 115°—120° siedender Körperin grösseren Menge abgeschieden.

Die Analyse ergab:

0,1354 Grm. Substanz lieferten 0,3068 Grm. AgCl.

Berechnet für $C_4H_8Cl_2$:	Gefunden:
55,9	56,0 %.

Die Structur dieses Dichlorides ist wahrscheinlich

$$CH_3--CHCl—CHCl—CH_3,$$

doch kann dies, wie in der Einleitung zu den Butanverbindungen dargelegt, zur Zeit noch nicht sicher behauptet werden.

14. Chlorirung des Isobutylchlorids. (1-Chlor-2-Methylpropan.)

In der bei dem vorhergehenden Versuche genau beschriebenen Weise wurde zu 1 Mol. des Chlorides 1 Mol. Antimonpentachlorid unter Kühlung durch eine Kältemischung tropfenweise hinzugesetzt. Jeder Tropfen bewirkte eine heftige Salzsäureentwicklung und es ist gut, die Einwirkung nicht zu stürmisch werden zu lassen. Man zersetzt dann vorsichtig das Reactionsprodukt mit Wasser und destillirt es mit Wasser-

[1]) Ann. Chem. 158, 161.

dampf. Es ging eine grosse Menge eines gelben Oeles über, das abgehoben und getrocknet wurde. Nach sorgfältiger Fractionirung siedete die Hauptmenge zwischen 95° und 110°; nur ein kleiner Theil siedet höher. Aus der ersteren Fraction wurde in grösserer Menge ein zwischen 105° und 107° constant siedender Körper abgeschieden. Er erwies sich durch die Analyse als ein nicht ganz reines Dichlorbutan.

0,163 Grm. Substanz lieferten 0,3556 Grm. AgCl.

Berechnet für $C_4H_8Cl_2$:	Gefunden:
55,9	54,0 %.

Der gleiche Körper wurde aus tertiärem Butylchlorid erhalten, und es wird bei der Besprechung der bezüglichen Reaction (S. 188) auf die wahrscheinliche Structur desselben eingegangen.

15. Chlorirung des tertiären Butylchlorids. (2-Chlor-2-Methylpropan.)

a) Darstellung des Chlorids.

Nach der Methode von Wyschnegradski[1]), der aus Amylenhydrat und Phosphorpentachlorid

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CCl-CH_2-CH_3$$

(Dimethyläthylcarbinolchlorid) erhielt, wurde Trimethylcarbinol in einen mit weitem Kühler versehenen Kolben unter Kühlung durch eine Kältemischung mit 1 Mol. Phosphorpentachlorid allmählich unter grosser Vorsicht versetzt. Nachdem die Einwirkung beendet, wurde, immer unter guter Kühlung, durch den Kühler Eis in die Flüssigkeit hineingeworfen und so das gebildete Phosphoroxychlorid zersetzt. Das tertiäre Butylchlorid scheidet sich auf der schwereren, wässrigen Flüssigkeit ab und kann auf dem Wasserbade überdestillirt werden. Sein Siedep. liegt bei 51°.

Die Analyse ergab:

0,1512 Grm. Substanz lieferten 0,23 Grm. AgCl.

Berechnet für C_4H_9Cl:	Gefunden:
38,3	37,7 %.

b) Chlorirung.

Zu einem Molekül dieses Clorids wurde 1 Mol. Antimonpentachlorid in der bei den vorigen Versuchen beschriebenen Weise langsam zutropfen gelassen. Jeder Tropfen bringt eine

[1]) Ann. Chem. 190, 336.

stürmische Salzsäureentwicklung hervor. Man lässt kurze Zeit stehen, zersetzt das Produkt vorsichtig mit Wasser und destillirt darauf mit Wasserdampf. Das Destillat wurde mit Aether aufgenommen und fractionirt. Zwischen 100° und 120° ging der grösste Theil über, wenig zwischen 120° und 160°. Aus der ersten Fraction konnte nach längerem Fractioniren ein zwischen 105° und 110° siedender Körper abgeschieden werden, dessen Analyse das Vorhandensein eines Dichlorbutans erwies:

0,1342 Grm. Substanz lieferten 0,3034 Grm. AgCl.

Berechnet für $C_4H_8Cl_2$:	Gefunden:
55,9	55,8 %

Da dieser Körper mit dem aus Isobutylchlorid erhaltenen Dichlorid übereinstimmt, so verläuft die Reaction bei diesen beiden Substanzen wahrscheinlich folgendermassen:

14. $$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH-CH_2Cl + SbCl_5 = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CCl-CH_2Cl + HCl + SbCl_3.$$

15. $$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CCl + SbCl_5 = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CCl-CH_2Cl + HCl + SbCl_5.$$

Das erhaltene Bichlorid muss dann auch identisch sein mit dem von d'Ottreppe[1]) bei der Einwirkung von Chlor auf tertiäres Butylchlorid im diffusen Tageslicht erhaltenen Oel vom Siedep. 105°—107°. Ob es aber verschieden von — oder identisch ist mit dem von Oeconomides[2]) ausIsobutyraldehyd und Phosphorpentachlorid dargestellten vom Siedep. 103° bis 105°, dem er die oben von uns angeführte Formel

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CCl-CH_2Cl$$

zuschreibt, (während wir eher annehmen möchten, dass es

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH-CHCl_2$$

ist) lässt sich vorderhand noch nicht entscheiden.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

Nachschrift. Während die vorstehende Abhandlung sich im Drucke befand, habe ich in Gemeinschaft mit Herrn Petrenko-Kritschenko einige der zuvor angedeuteten Untersuchungen angestellt, welche nothwendig erschienen, um die Constitution der Bihalogenverbindungen der Butanreihe aufzuklären. Diese Versuche, welche nahezu beendet sind, sollen in einer besonderen Abhandlung mitgetheilt werden.

V. Meyer.

---

[1]) JB. 1882, S. 441.
[2]) Bull. 35, 498. JB. 1881, S. 592.

Zur Constitution des Natriumacetessigäthers;

von

Arthur Michael.

Dritte Mittheilung.

Vor Kurzem[1]) wurde bewiesen, dass die von J. U. Nef[2]) befürwortete Constitution des Carbäthoxylacetessigäthers unmöglich richtig sein kann, dagegen die Structur

$$CH_3—\dot{C}OCOOC_2H_5—\dot{C}H—COOC_2H_5$$

mit allen bekannten Eigenschaften des Körpers übereinstimmt. Die Mittheilung von Nef macht den Eindruck, als ob stichhaltige Gründe zu Gunsten der Geuther'schen Constitutionsformel des Acetessigäthers existirten; aber es ist leicht nachzuweisen, dass seine Betrachtungen zum Theil aus unrichtigen Beobachtungen, sowie aus nicht folgerichtigen Schlüssen hervorgegangen sind. Nachdem Nef die Unrichtigkeit der von mir vorgeschlagenen Constitutionsformel für Carbäthoxylacetessigäther nachgewiesen zu haben glaubt, wobei der Structur

$$CH_3—\dot{C}ONa—\dot{C}H—COOC_2H_5$$

ihre Hauptstütze genommen wäre, kommt er zu dem Schluss, dass die Einwirkung von Aethyljodid auf das Natriumderivat durch Addition, und nicht durch directe Ersetzung des Metalls vor sich geht[3]), da er die Beobachtung machte, dass Aethyljodid selbst nicht bei 100° auf Kupfer- oder Bleiacetessigäther einwirkt. Nach Nef sollte aber das Reagens viel leichter auf diese Derivate einwirken, als auf Natriumacetessigäther, wenn letztere Reaction durch Substitution stattfände, da bei „Phenol- und Säuresalzen" von Schwermetallen wie Kupfer, Blei oder Quecksilber die directe Ersetzung solcher Metalle durch Alkyl viel leichter vor sich geht, als bei den Natriumsalzen. Es sind aber solche Metallsalze des Phenols gar nicht bekannt, und die erhaltenen basischen Verbindungen sind nie in Phenetole übergeführt worden; auch kenne ich keine Versuche, die zeigen, dass die Metallsalze von Säuren leichter in Säureäther überführ-

[1]) Dies. Journ. **45**, 580.
[2]) Ann. Chem. **266**, 52.
[3]) Das. S. 58—60.

bar sind, als die alkalinischen Salze, und ein Vergleich zwischen den Silberderivaten von Acetessigäther und Phenol ist ebenfalls wegen ihrer Nichtexistenz unmöglich. Von dieser unrichtigen Ansicht geleitet, schliesst Nef sich nun der zuerst von mir angenommenen Erklärung an, dass die Einwirkung von Alkylhaloiden und Säurechloriden auf Natriumacetessigäther durch voraufgehende Addition stattfindet, ohne mich zu erwähnen. Es war dies allerdings befremdend, da Nef nur einige Seiten[1]) vorher angiebt, dass meine Speculationen, „über die Vorgänge, die bei den Acetessigäthersynthesen stattfinden, durchaus des experimentellen Beweises entbehren". Bei der Synthese von Dialkylacetessigäthern aus den Monoalkylverbindungen ist die Nef'sche Annahme absolut nur die Anwendung meiner Hypothese, aber in Betreff der Bildung von Monoderivaten findet sich allerdings, obwohl er auch zuerst eine Addition annimmt, eine weit auseinander gehende Meinungsverschiedenheit über die zweite Phase der Reaction, welche man am besten durch die Gleichungen in einem speciellen Fall darstellen kann:

Nach meiner Hypothese:

$$CH_3-\overset{+}{C}ONa-\overset{-}{C}H-COOC_2H_5 + \overset{+}{C}_2H_5\overset{-}{J} =$$

$$CH_3-C\begin{matrix}ONa\\J\end{matrix}-CH(C_2H_5)-COOC_2H_5 = CH_3-CO-CH(C_2H_5)-COOC_2H_5 + NaJ.$$

Nach Nef:

$$CH_3CONa=CH-COOC_2H_5 + C_2H_5J = CH_3-C\begin{matrix}ONa\\J\end{matrix}-CH(C_2H_5)-COOC_2H_5 =$$

$$CH_3-CONa=C(C_2H_5)-COOC_2H_5 + HJ = CH_3-COH=C(C_2H_5)-COOC_2H_5 + NaJ.$$

Nach Nef soll also nicht Natriumjodid, sondern Jodwasserstoff aus dem Additionsprodukt sich abspalten. Eine solche Ansicht steht in directem Widerspruche mit unseren Kenntnissen von ähnlichen Vorgängen; selbst wenn nur Hydroxyl und Halogen an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden werden, hat man das Gesetz aufgestellt, dass der

[1]) Ann. Chem. 266, 56.

entstehende Körper zugleich unter Abgabe von Halogenwasserstoff weiter zerfällt. Wie unwahrscheinlich das Bestehen von Natroxyl und Halogen an dem nämlichen Kohlenstoff ist, zeigen Versuche über das Verhalten von $C_6H_5—CH\begin{matrix}OH\\CN\end{matrix}$, indem das Ersetzen von Hydroxylwasserstoff durch Natrium selbst in diesem beständigen Körper sofort die Abspaltung von Cyannatrium und Entstehung von Benzaldehyd zur Folge hat.[1]) Auch die Versuche, die Nef zur Stütze einer solchen Ansicht bringt, sind beweislos. Er zeigt, dass neben Methyl- auch etwas Dimethylacetessigäther bei der Einwirkung von Methyljodid auf Natriumacetessigäther, und in relativ etwas grösserem Verhältniss der Dibenzylacetessigäther bei dem entsprechenden Versuche mit Benzylchlorid gebildet wird, und schliesst nun, dass zur Erklärung dieser Thatsachen die Entstehung von Natriummethyl-, resp. Benzylacetessigäther durch Halogenwasserstoffabspaltung nothwendig sei. Die Bildung von relativ kleinen Mengen Di-substitutionsprodukten ist bei diesen Reactionen aber keineswegs befremdend, da bei der Einwirkung von einem Alkyljodid auf Natriumacetessigäther ein Stadium eintreten muss, in dem sehr viel Alkylacetessigäther neben sehr wenig Natriumacetessigäther vorhanden ist, und unsere Kenntnisse über Massenwirkung machen es höchst wahrscheinlich, dass unter solchen Bedingungen etwas Natriumalkylacetessigäther durch Umtausch gebildet wird, aus welchem das Dialkylderivat nun entsteht. Offenbar je relativ positiver das Alkyl im Vergleich zum Wasserstoff ist, desto geringer wird die Bildung von Dialkylderivaten; wenn aber das eingeführte Radical relativ negativ zum Wasserstoff ist, so besitzt die neue Verbindung stärker saure Eigenschaften, und es wird unter Bildung ihres Natriumderivates ziemlich viel Acetessigäther frei. Indem Nef meine Additionshypothese bei den Acetessigäthersynthesen annimmt, schliesst er nun weiter, dass, je positiver das Metall, desto „activer“ die doppelte Bindung ist, und erklärt auf diese Weise, dass Chlorkohlensäureäther und Kupferacetessigäther nur Acetmalonsäureäther liefern, während das Natriumderivat

[1]) H. A. Michael u. T. Jeanprêtre, Ber. 25.

bei dieser Reaction nach seiner Auffassung auch Acetmethintricarbonsäureäther geben soll. Unglücklicher Weise für seine Speculation hat Nef[1]) selbst gezeigt, wie Natriumacetessigäther und Acetylchlorid nur wenig Triacet- und viel Diacetessigäther geben, während das Kupferderivat wenig Diacet- und viel Triacetessigäther liefert, und dass man viel mehr Dibenzoylacetessigäther aus Kupfer- als aus Natriumacetessigäther gewinnen kann.

Nef[2]) giebt ferner an, dass (wenn seine Betrachtungen richtig seien) je negativer die eingeführte Gruppe ist, desto mehr zweifach substituirtes Derivat sich bilden solle, und führt an, wie aus Chlorkohlensäureäther und Natriumacetessigäther 7 Thle. Di- auf 2 Thle. Monoderivat sich bilden, sowie dass Acetyl negativer als $COOC_2H_5$ ist. Es ist überraschend, zu finden, dass derselbe Chemiker in der nämlichen Untersuchung[3]) nun beweist, dass aus Acetylchlorid und Natriumacetessigäther ziemlich viel Mono- und nur wenig Diacetylacetessigäther entstehen.

Wie consequent übrigens Nef seine Betrachtungen durchführt, kann man ersehen, dass er einige Zeilen[4]) nachher einen „einwurfsfreien Beweis" anführt, der davon abhängt, dass Acetyl positiver ist als $COOC_2H_5$, und es sind auch weitere „Betrachtungen richtig", da $C_2H_5OCONa{=}CH{-}COOC_2H_5$ negativer ist als $CH_3{-}CONa{=}CH{-}COOC_2H_5$! Es ist wohl Nef nicht eingefallen, sich zu fragen, warum — wenn dies der Fall ist — das erste Natriumderivat schon durch Wasser zersetzt wird, während das zweite sich so viel beständiger zeigt? Nachdem nun mit „grosser Wahrscheinlichkeit gezeigt worden ist", dass Natrium an Sauerstoff im Natriumacetessigäther gebunden ist, beweist Nef auf eine ebenso sichere Weise, dass die Geuther'sche Hydroxylconstitution richtig sein müsse. Es wird auf das nicht isolirbare Additionsprodukt von Brom und Acetessiganilid, sowie auf das ebenfalls unbeständige Heptinsäurätherdibromid hingewiesen und angegeben, dass die Entstehung dieser losen Verbindungen die Gegenwart von doppelten Bindungen in den Ursubstanzen beweise; aber Essig-

[1]) Ann. Chem. **266**, 98–103. [2]) Das. S. 60–61.
[3]) Das. S. 102–103. [4]) Das. S. 67. [5]) Das. S. 112.

säure und Brom geben das schöne krystallinische Essigsäuredibromid, das erst beim Erhitzen in Bromessigsäure und Bromwasserstoff zerfällt, und Essigäther und Brom geben ein im Vacuum destillirbares Additionsprodukt; trotzdem ist es wohl Niemand eingefallen Essigsäure und Essigäther als ungesättigten Kohlenstoff enthaltend anzusehen.

Einen weiteren Beweis für die Hydroxylconstitution findet Nef in seinen Versuchen über die Reduction von Diäthylacetessigäther durch Natrium in ätherischer Lösung, während das Monoäthylderivat gar nicht angegriffen werden solle. Wir stehen hier positiven Angaben gegenüber, und ich habe deshalb einige Versuche mit Aethylacetessigäther angestellt.

Es wurde reiner Aether von Natrium abdestillirt, die nöthige Menge granulirten Natriums zugesetzt und, um völlig sicher über die Trockenheit des Aethers zu sein, das Gemisch, vor Luftzutritt geschützt, etwa 10 Stunden stehen gelassen, und dann der ganz reine Aethylacetessigäther hinzugefügt.

1. 1,3 Grm. Natrium (Ueberschuss von 0,14 Grm.), unter 70 Grm. Aether, und 8 Grm. Aethylacetessigäther gaben 400 Ccm. Wasserstoff bei 20° und 735 Mm. Druck.

2. 1,2 Grm. Natrium, unter 50 Grm. Aether, und 7 Grm. Aethylacetessigäther gaben 380 Ccm. Wasserstoff bei 23° und 742 Mm. Druck.

3. 2,8 Grm. Natrium, unter 80 Grm. Aether, und 16 Grm. Aethylacetessigäther gaben 840 Ccm. Wasserstoff bei 16° und 748 Mm. Druck.

Zum Vergleich werden diese Versuche sämmtlich auf 10 Grm. Aethylacetessigäther umgerechnet.

Theoretische Menge Wasserstoff bei 0° und 760 Mm.:	Gefunden bei 0° u. 760 Mm.: 1.	2.	3.
706,5	480	512	503 Ccm.

Offenbar ist die Versicherung von Nef unrichtig, dass die theoretische Menge Wasserstoff bei dieser Reaction entstehe, wie auch seine Angabe, dass keine Reduction stattfinde; denn wenn man das ätherische Gemisch von Natriumäthylacetessigäther mit Wasser auszieht, die wässrige, stark alkalische Lösung, zuerst mit Aether extrahirt und nun wieder, nach dem Ansäuern, auszieht, so gewinnt man eine den eigenthümlichen Geruch der höheren einbasischen, ungesättigten Säuren besitzende Flüssigkeit, die in der Nähe von 200° siedet. Dieselbe giebt die Permanganatprobe auf ungesättigte Säuren

und addirt Brom am Tageslicht, ohne Entwicklung von Bromwasserstoff, unter Bildung einer gebromten Säure.. Es sind dies Versuche, welche die Bildung einer ungesättigten Säure zweifellos machen, die wahrscheinlich erst beim Ausziehen der ätherischen Lösung durch Verseifen des gebildeten Aethers entsteht; denn wenn man den zurückgewonnenen Aethylacetessigäther fractionirt, so besteht er keineswegs mehr aus einer reinen Substanz, sondern eine nicht unbedeutende Menge Flüssigkeit geht unter 190° über. Wenn also Nef Diäthylacetessigäther der Einwirkung eines sehr grossen Ueberschusses von Wasserstoff aussetzte und eine Reduction dabei constatirt hat, so kann man daraus nur schliessen, dass der regelrechte Vorgang stattgefunden hat, nicht aber dass dem Diäthyl- und Monoäthylacetessigäther verschiedenartige Constitutionen zukommen.

Dieselbe experimentelle Ungenauigkeit und Literaturunkenntniss findet man wieder bei den Versuchen und Betrachtungen von Nef über Malonsäureäther und das Natriumderivat desselben. Die angeführten Betrachtungen über die Structurverschiedenheit des Malonsäureäthers und seines Natriumderivats, sowie die Bildung desselben durch Addition von Natriumäthylat, rühren nicht von ihm her, sondern wurden zuerst von Baeyer[1]) vorgeschlagen und später von mir weiter fortgeführt[2]), und der einzige Versuch, welcher nach Nef die gänzliche Structurverschiedenheit von Malon- und Acetessigäther beweisen soll, ist unrichtig. Es ist dies die Angabe, dass der durch Siliciumchlorid getrocknete Malonsäureäther gar nicht von metallischem Natrium angegriffen werden soll.

Bringt man zu reinem, im Vacuum destillirtem, Malonsäureäther frisch rectificirtes Siliciumchlorid unter Abschluss von Feuchtigkeit, so findet keine Salzsäureentwicklung statt, eine Thatsache, welche die Abwesenheit von Wasser und Alkohol in einem solchen Produkt beweist. Wenn man aber das Gemisch durch Erhitzen auf 130° von dem Chlorid befreien will, wie Nef dies gethan hat, so bemerkt man eine während des ganzen Erhitzens andauernde Abgabe von Salzsäure, und das zurückblei-

[1]) Ber. 19, 3455.
[2]) Dies. Journ. [2] 37, 496.

bende Produkt besteht nun aus ziemlich viel Siliciumchlorid, das selbst beim längeren Erhitzen auf 130° nicht zu verjagen ist, gelöster Salzsäure, Malonsäureäther und einem hoch siedenden siliciumhaltigen Oel, welches auf Wasser stark unter Kieselsäurebildung einwirkt. Dass man aus einem solchen Gemisch absolut nichts über das Verhalten von Malonsäureäther gegen Natrium schliessen kann liegt, auf der Hand; aber es wird in ätherischer Lösung von Natrium leicht angegriffen. Es schien mir möglich, die starke Zersetzung des Malonsäureäthers zu vermeiden, indem ich das Siliciumchlorid durch Erhitzen auf 50° im Vacuum aus dem Gemenge zu entfernen suchte; aber trotzdem dass verhältnissmässig viel mehr von dem Chlorid auf diese Weise zu entfernen ist, ohne dass relativ so viel Salzsäure und siliciumhaltiges Derivat gebildet werden, wurde auch dieser Rückstand von Natrium leicht unter Wasserstoffentwicklung angegriffen.[1])

Nach Nef[2]) sind meine Betrachtungen über die Einwirkung von Halogenen auf Acetessigäther hinfällig, da Haller und Held bewiesen haben, dass γ-Chloracetessigäther bei der Einwirkung von Chlor auf Acetessigäther entsteht. Die Versuche von Haller und Held[3]) (zur Zeit, als Nef obige Kritik geschrieben hat) haben nur gezeigt, dass durch Behandlung von Chloracetessigäther mit Cyankalium und Ueberführung des gebildeten Nitrils in Carboxyl relativ kleine Mengen von Citronensäure gebildet werden, und man könnte höchstens daraus schliessen, dass in dem Chloracetessigäther auch etwas γ-Derivat enthalten ist. Gegen diese Auffassung standen die Versuche von Hantzsch und Steude[4]), aus denen zweifellos hervorging, dass im Bromacetessigäther das Halogen die γ-Stellung, und dass Chlor im Chloracetessigäther die α-Stellung einnimmt und es ist nicht leicht einzusehen wie Nef, in An-

[1]) Die von Nef gegebene Erklärung der Bildung von Natriumchloroglucintricarbonsäureäther durch Annahme der intermediären Bildung von $\ddot{C}ONa-\ddot{C}-COOC_2H_5$ entbehrt jeder Wahrscheinlichkeit, da meine Versuche (dies. Journ. 37, 470) die Bildung eines Ketonsäureäthers als ersten Produktes der Reaction sehr wahrscheinlich gemacht haben.

[2]) A. a. O. S. 77.

[3]) Compt. rend. 108, 238.

[4]) Ann. Chem. 261, 29.

betracht des thatsächlich Bekannten, solche Behauptungen machen konnte. Darauf dass die Versuche über die Einwirkung von Brom auf Acetessigäther, und die Schlüsse, die Nef daraus gezogen hat, nicht stichhaltig sind, braucht nicht eingegangen zu werden, da Hantzsch schon darauf hingewiesen und weitere Mittheilung darüber angekündigt hat.[1]) Nur in Betreff der Constitution der Tetrinsäure möchte ich einige Bemerkungen machen. Nef[2]) verwirft die von mir vorgeschlagene Constitution dieser Säure, da nach seiner Meinung die Säure einen zu hohen Schmelzpunkt besitzt, um eine so einfache Structur haben zu können; und weil dieselbe nach seinen Versuchen aus α-Brommethylacetessigäther entstehen soll, so hält er sie für das Diacetyllactid.

Ganz abgesehen davon, ob meine Constitution der Tetrinsäure richtig sei oder nicht, so viel ist sicher, dass die Verdoppelung der Formel nicht statthaft ist, da Moscheles und und Cornelius[3]) das Molekulargewicht des Aethyläthers der analogen Pentinsäure bestimmt haben, und dadurch zeigten, dass ihm die einfache Formel $C_6H_8O_3$ zukommt. Ob man aber die einfache oder doppelte Nef'sche Constitution annehmen wollte, so wären dieselben schon deswegen unmöglich, da solchen Verbindungen saure Eigenschaften nicht zukommen könnten; allerdings giebt Nef[4]) an, dass wegen „der stark negativen Natur des Laktidringes“ $CH_3—CO$ in $CH_2=CHOH$ übergehen soll. Diese Annahme zeigt wie wenig Nef den Grund der sauren Eigenschaften von Acetessigäther und seiner Derivate begriffen hat, denn nach seinen eignen Versuchen verhält sich Dibenzoylacetessigäther neutral, und in dieser Verbindung ist $CH_3—CO$ mit dem Radical $—C\begin{matrix}(COC_6H_5)_2\\ COOC_2H_5\end{matrix}$ verbunden, welches ungleich stärker negativ als $—C\begin{matrix}CH_3\\ CO\\ O\end{matrix}$ ist. Ich glaube daher, dass man die Nef'schen Versuche über die Einwirkung von Brom auf Methylacetessigäther und das Natriumderivat

[1]) Ber. 25, 732. [2]) A. a. O. S. 92. [3]) Ber. 22, 243.
[4]) A. a. O. S. 93.

desselben bestätigen muss, ehe man die von ihm daraus gezogenen Schlüsse als bewiesen ansehen kann.

Ich möchte die Gelegenheit benutzen, um das von Elion[1]) und Freund und Gudeman[2]) gegen meine Hypothese erhobene Bedenken ins Klare zu stellen. Elion, wie auch Nef, schreiben mir die Annahme der Existenz eines in Aether unlöslichen Natriumacetessigäthers zu; es findet sich in meinen betreffenden Angaben[3]) nur die Vermuthung, dass das in Aether dargestellte Natriumderivat ein anderes sei, als das nach dem Elion'schen Verfahren bereitete Derivat, da es „ziemlich unlöslich ist". Daraus zu schliessen, wie Elion es gethan hat, dass es zweifelhaft ist, ob wirklich Carbäthoxylacetessigäther aus Natriumacetessigäther entsteht, war gänzlich ungerechtfertigt, denn die grosse Ausbeute des Körpers und die von mir constatirte Bildung desselben nach der Conrad-Limpach'schen Methode machte eine andere Entstehung absolut unmöglich.

Freund und Gudeman schreiben mir eine Constitution der Tetramethylencarbonsäure zu, die mir ganz fremd ist, und beweisen nun die Unrichtigkeit meiner Auffassung, weil diese von ihnen angenommene Constitution nicht mit den Resultaten ihrer Versuche harmonirt. Man wird vergebens in meiner Mittheilung nach einer Constitution der Tetramethylencarbonsäure suchen, aber dieselbe hätte man leicht errathen können wenn man die discutirte Zersetzung der Acetyltrimethylencarbonsäure in Acetyltrimethylen in Betracht gezogen hätte. Nach meiner Annahme besitzt letztere Verbindung die Constitution $CH_3-CO-\dot{C}H-CH_2-\dot{C}H_2$, und die analoge Zersetzung der Tetramethylendicarbonsäure führt zu der Structur $\dot{C}H_2-CH-\dot{C}H-COOH$ für die Monocarbonsäure. Ob eine solche Constitution richtig sei oder nicht beweisen jedenfalls nicht die Versuche von Freund und Gudeman[4]).

---

[1]) Ber. 23, 3123. [2]) Das. 21, 2692.

[3]) Dies. Journ. [2] 37, 479.

[4]) Ich habe früher angegeben (dies. Journ. [2] 37, 476) dass Acetmalonsäureäther von verdünnter alkalischer Lösung aufgenommen und daraus durch Mineralsäuren unverändert gefällt wird, aber beim längeren Stehen der Lösung allmählich eine Zersetzung erleidet. Conrad und Brückner (Z. phys. Ch. 7, 290) finden, dass Acetessigäther mit Natriumäthylat in alkoholischer Lösung ohne Veränderung stehen kann, dass aber Malonsäureäther unter diesen Umständen eine bedeutende Verseifung erleidet. Wenn dieselben glauben, dass meine Angaben mit diesen Beobachtungen im Widerspruch stehen, so scheinen sie zu übersehen, dass

Theoretische Betrachtungen.

Es sind nur zwei Punkte in der Nef'schen Arbeit, die einer weiteren Besprechung bedürfen, und sie lassen sich leicht mit meiner Auffassung in Uebereinstimmung bringen.

Bekanntlich haben v. Baeyer und Kochendörfer[1]) gezeigt, dass das aus Phloroglucin und Phenylhydrazin gebildete Condensationsprodukt nicht ein Hydrazon sondern ein Hydrazoderivat ist, und in letzter Zeit hat v. Baeyer[2]) das Gleiche für die Derivate des Succinylbernsteinsäureäthers nachgewiesen. Nef[3]) hat nun den entsprechenden Versuch mit dem Phenylhydrazinderivat des Acetessigäthers ausgeführt und gelangt zu einem analogen Resultat wie v. Baeyer, nämlich, dass es sich um eine Hydrazoverbindung und nicht um ein Hydrazon handelt. Dieser Beweis von Nef ist keineswegs einwurfsfrei[4]), und ganz unberechtigt ist der zweite Schluss, dass nun die einzige experimentelle Thatsache die für die Ketonconstitution des Acetessigäthers sprach, dadurch ihre Beweiskraft verloren habe. Einer solchen Ansicht wird, wie es scheint, v. Baeyer[5]) nicht zustimmen; denn er erklärt die Bildung einer Hydrazoverbindung aus Acetessigäther dadurch, dass zuerst das Hydrazon sich bildet, welches nun,

---

dem Acetmalonsäureäther viel stärkere saure Eigenschaften zukommen als dem Acetessigäther, und dass daher sein Natriumderivat gegen Wasser stabiler als Natriumacetessigäther sein sollte. Mit Oxal- oder Bernsteinsäureäther kann man Acetmalonsäureäther in obiger Beziehung nicht vergleichen, da jene Aether keine Natriumderivate bilden. Die Beobachtungen von Conrad und Brückner bestätigen vielmehr meine Angaben anstatt ihnen zu widersprechen. Ich muss aber gestehen, dass mir nicht recht klar ist, was Conrad und Brückner unter Acetmalonsäureäther verstehen, denn auf S. 284 ihrer Arbeit beschreiben sie von Neuem die früher von mir ausgeführte Synthese des Carbäthoxylacetessigäthers in alkoholischer Lösung und nennen das Produkt Acetmalonsäureäther; es scheint daher, dass sie die Conrad-Guthzeit'sche Auffassung des Körpers und deren Angaben über die Neutralität des Methintricarbonsäureäthers noch für richtig halten.

[1]) Ber. 21, 2189. [2]) Das. 24, 2687.

[3]) Ann. Chem. 266, 70.

[4]) v. Baeyer hat die Hydrazoconstitution seiner Phloroglucinverbindung durch Darstellung eines Pentabenzoylderivats derselben bewiesen, aber die Versuche von Nef über die Einwirkung von Acetylchlorid auf das Acetessigätherderivat gaben ein Produkt, dessen Kohlenstoffgehalt näher einem Monoacetyl- (69,4 %) als einem Diacetderivat (67,24 %, gefunden 69,38 %) liegt. Die Oxydation zu einem Azoderivat ist nicht an sich genügend, um die Gegenwart der Hydrazogruppe in solchen Fällen zu beweisen, da es sehr gut möglich ist, dass die Gruppe

$$-\dot{C}-N-NHC_6H_5-CH_2-$$

dasselbe Produkt bei der Oxydation als $-\dot{C}-NH-NHC_6H_5-\dot{C}H-$ liefern würde, wenn die Methylenwasserstoffe in einem sehr reactionsfähigem Zustande sind (vergl. dies. Journ. [2] 42, 22).

[5]) Ber. 25, 2697.

wegen der Reactionsfähigkeit der Methylenwasserstoffe, eine innere Reduction erleidet indem es in die stabilen Hydrazoderivate übergeht. Bedenkt man die grosse Tendenz von ungesättigtem Stickstoff in einen reducirten Zustand überzugehen, wie z. B. dies in der Bildung von dem Hydrazon der Brenztraubensäure durch Einwirken von Diazobenzochlorid auf Natriummethylacetessigäther[1]) sich kundgiebt, so muss man der Baeyer'schen Erklärung eine grosse Wahrscheinlichkeit zuschreiben, und wenn ich wage eine andere Auffassung dieser Reaction hervorzuheben, so geschieht dies nur, weil dieselbe durch das Verhalten von Ammoniak und Alkylaminen gegen Acetessigäther mir angezeigt erscheint. Collie[2]) hat bekanntlich nachgewiesen, dass aus Acetessigäther und Ammoniak zuerst ein Additionsprodukt von der Constitution

$$CH_3-C\begin{matrix}NH_2\\OH\end{matrix}-CH_2-COOC_2H_5$$

entsteht, das schon bei 0° unter Wasserabgabe und Bildung des Körpers $CH_3-\dot{C}NH_2-\dot{C}H-COOC_2H_5$ sich spaltet; und noch entscheidender sind die Versuche von Kückert[3]) mit Methyl- und Diäthylamin, indem mit der primären Base ein krystallinisches Additionsprodukt gebildet wird, das bei gewöhnlicher Temperatur unter Wasserabspaltung sich zersetzt, und mit der secundären Basis zuerst eine gelbliche Flüssigkeit, vermuthlich $CH_3-C\begin{matrix}N(C_2H_5)_2\\OH\end{matrix}-CH_2-COOC_2H_5$, die sich leicht in Wasser und $CH_3-CN(C_2H_5)_2-CH-COOC_2H_5$ zersetzt. Diese Versuche scheinen mir nun den Vorgang anzudeuten welcher alle organischen Basen, wenn sie auf Acetessigäther oder analoge Verbindungen unter Wasserabspaltung einwirken, durchzumachen haben. Es bildet sich zuerst ein Additionsprodukt, indem die Base zu dem Ketoncarbonyl sich addirt, und nun findet Wasserabspaltung statt. Bei einigen Basen sind die intermediären Additionsprodukte bei niedriger Temperatur einigermassen beständig, während man bei anderen nur das Endprodukt der Reaction kennt. In letztere Kategorie gehört die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Acetessigäther, und die Bildung des Hydrazoderivats bei dieser Reaction kann man durch folgende Gleichungen darstellen:

$$CH_3-CO-CH_2-COOC_2H_5 + C_6H_5-NH-NH_2 =$$

$$CH_3-C\begin{matrix}NH-NHC_6H_5\\OH\end{matrix}-CH_2-COOC_2H_5 =$$

$$CH_3-\dot{C}-NH-NHC_6H_5-\dot{C}H-COOC_2H_5 + H_2O.$$

---

[1]) Japp u. Klingemann, Ann. Chem. 247, 208.
[2]) Ann. Chem. 226, 298. [3]) Ber. 18, 618.

Es scheint mir, als ob das thatsächlich Bekannte die Annahme rechtfertigt, dass bei allen Reactionen, wenn Carbonyl und organische Verbindungen aufeinander einwirken, wobei Wasser sich bildet, die erste Phase der Reaction eine Addition ist. Es ist z. B. bewiesen worden, dass der Entstehung von Crotonaldehyd immer eine Aldolbildung vorangeht[1]); v. Baeyer hat auf die Wahrscheinlichkeit einer Addition bei manchen Condensationen mit Aldehyden hingewiesen, und mit Dibrombrenztraubensäure ist sogar ein solches Produkt isolirt worden[2]). Es sind auch verschiedene Reactionen, wie z. B. die Einwirkung von Benzaldehyd auf Acetessigäther[3]) und Opiansäure auf Hydrazobenzol[4]) durch eine solche Annahme leicht verständlich. Ich stehe deshalb nicht an folgenden Satz als sehr wahrscheinlich zu bezeichnen: Wenn eine Substanz HX unter Wasseraustritt auf Carbonyl einwirkt, so stellt die Wasserbildung nur das letzte Stadium der Reaction dar, welches zuerst derartig verläuft, dass durch Addition die Gruppe $=C\begin{matrix}OH\\X\end{matrix}$ gebildet wird. Wasser kann nun auf fünf verschiedene Weisen entstehen: zuerst kann X ein zweites reactionsfähiges Wasserstoffatom enthalten, welches sich mit dem Hydroxyl verbindet, eine Reaction, die wahrscheinlich bei der Oximbildung vorkommt; zweitens kann das Hydroxyl sich mit einem reactionsfähigen Wasserstoff, der an ein nebenstehendes Kohlenstoffatom gebunden ist, verbinden, unter Bildung eines ungesättigten Körpers; drittens kann sich das Hydroxyl mit dem Wasserstoff eines zweiten Moleküles von HX, oder mit einem anderen, ein reactionsfähiges Wasserstoffatom enthaltenden Körper, condensiren, eine Reaction, die wahrscheinlich nur vor sich gehen wird wenn das der Gruppe $-C\begin{matrix}OH\\X\end{matrix}$ nächst stehende Kohlenstoffatom nicht mit einem reactionsfähigen Wasserstoffatom verbunden ist, oder das gebildete Hydroxyl nicht in der γ- oder δ-Stellung zu einem anderen Hydroxyl steht; viertens können zwei Moleküle des Additionsproduktes unter Wasserabspaltung sich condensiren; und endlich kann in der neuen Verbindung das gebildete Hydroxyl in der γ- oder δ-Stellung zu einem anderen Hydroxyl oder zu Carboxyl stehen, und durch Wasserbildung die Entstehung eines Oxyds oder Laktons erfolgen.

Der zweite Punkt ist die Einführung von zwei negativen Radicalen in Acetessig- und Malonsäureäther, wenn man von ihren Metallderivaten ausgeht; aber aus dem Metallderivat

---

[1]) Michael u. Kopp, Am. Chem. J. 5, 182.
[2]) Böttinger, Ber. 14, 1235.
[3]) Michael, dies. Journ. [2] 37, 479. [4]) Das. [2] 44, 125.

des mono-substituirten Produkts ist es nicht gelungen durch das zweifach substituirte Derivat Einführung eines zweiten Säureradicals zu erhalten. So ist es Elion[1]), durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Natriumdiacetessigäther nicht gelungen, den Triacetessigäther zu isoliren, und ebenso wenig gelang dies Nef, während dieser Körper unter den Produkten der Einwirkung von Acetylchlorid auf Natriumacetessigäther sich vorfindet[2]). Die von Nef[3]) gegebene Erklärung dieser Beobachtung hängt von einer Salzsäureabspaltung, nach der Addition von Acetylchlorid zu Natriumacetessigäther ab, und im Moment der Abspaltung sollen die ungesättigten Kohlenstoffatome energischer addiren als gewöhnlich. Ich habe schon auf die Unmöglichkeit einer Salzsäureabspaltung hingewiesen, aber auch die zweite Annahme in dieser Erklärung ist nicht stichhaltig, da unsere Kenntnisse von dem Wesen der sogenannten doppelten Bindung eigentlich nur darin besteht, dass ungesättigten Kohlenstoffen eine bemerkenswerthe Energie zukomme, und dass sie in ihrer Natur total verschieden sind von dem was man unter einfach gebundenen C-Atomen versteht. Es ist aber keine Thatsache bekannt, die darauf hindeutet, dass die Energie des ungesättigten Kohlenstoffes im Entstehungsmoment wirksamer ist, als nach der Bildung, oder überhaupt darin in irgend einer Weise verschieden ist.

Eine Folgerung kann man aber aus diesen Beobachtungen ziehen, nämlich, dass Natriumdiacetessigäther im Entstehungsmoment leichter das Metall gegen Chlor reagirt, als nach kurzem Stehen; und dieselbe ist mit meiner Hypothese im besten Einklange. Nach dieser Annahme hat Natriumdiacetessigäther zuerst die Constitution $(CH_3—CO)_2=CNaCOOC_2H_5$, aber, infolge der starken Verwandtschaft von Sauerstoff zu Natrium, findet sogleich eine molekulare Umlagerung statt, indem das Metall zum Sauerstoff wandert, unter Bildung eines ungesättigten Körpers. Wird Natriumdiacetessigäther allein gebildet, so hat man nur die stabile Form in Händen, worin Natrium an Sauerstoff gebunden steht; ist aber irgend ein Reagens zugegen, das auf das Metall in der labilen Constitution des Natriumacetessigäthers einwirkt (Natrium an Kohlenstoff gebunden sollte jedenfalls leichter substituiren als wenn es an Sauerstoff haftet) so kann eine Substitution stattfinden. Das sind nun gerade die Bedingungen, die existiren, wenn Acetylchlorid auf Natriumacetessigäther einwirkt. Bei dieser Reaction entsteht zuerst etwas Diacetessigäther; da aber dieser Verbindung stärker saure Eigenschaften zukommen als dem Acetessigäther, so bildet sich durch Umtausch Natriumdiacet-

[1]) Rec. d. trav. chim. 3, 260.
[2]) Nef, Ann. Chem. 266, 102. [3]) Das. S. 62.

essigäther von der Constitution $(CH_3CO)_2{=}CNa{-}COOC_2H_5$; aber diese Bildung findet in Gegenwart von Acetylchlorid statt, welches auf einen Theil des Natriumderivats, unter Bildung von Triacetessigäther einwirkt, bevor dasselbe in die stabile Natroxylform übergehen kann.[1])

Nach dieser Erklärung wird auch die Bildung von mehr Disubstitutionsprodukt bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Kupfer- als auf Natriumacetessigäther verständlich. Beim Ersetzen des Kupfers durch das positivere Natrium werden die beiden ungesättigten Kohlenstoffatome relativ weniger negativ als vorher, und deshalb werden sie eine Verbindung wie Acetylchlorid, die aus zwei negativen Componenten besteht, leichter addiren, wie Nef dies auch gefunden hat. Nachdem aber ein Theil der Umsetzung vor sich gegangen ist, unter Bildung von Diacetessigäther, wird dieser Körper leichter und im grösseren Verhältniss das Metall vom Kupfer- als vom Natriumacetessigäther durch Austausch nehmen können, und auch die labile Form des Kupferderivats sollte etwas langsamer in die stabile Modification übergehen, da Kupfer weniger Anziehung zum Sauerstoff besitzt als Natrium. Diese beiden Umstände wirken in gleicher Richtung, indem sie die vollständigere Bildung des Triacetessigäthers dieser Substitution bevorzugen.

In Betreff des Acetessigäthers ist mir keine Thatsache bekannt, die nicht mit der Constitution $CH_3{-}CO{-}CH_2{-}COOC_2H_5$ in voller Uebereinstimmung ist; dagegen existirt eine solche Anzahl von Beobachtungen, wie z. B die Beständigkeit desselben gegen Acetylchlorid und Phenylisocyanat, die so gegen die Geuther'sche Auffassung sprechen dass dieselbe absolut nicht mehr aufrecht zu halten ist. Es zeigen aber die vorliegenden Versuche über das Verhalten von Chlorkohlensäureäther gegen Natriumacetessigäther und seine Homologen und von Phenylhydrazin gegen Natriumacetbernsteinäther, sowie die Resultate der Einwirkung von Aethylenbromid auf Natriumacetessigäther und Phosgengas auf Kupferacetessigäther, dass in diesen Derivaten des Acetessigäthers das Metall an Sauerstoff und nicht an Kohlenstoff gebunden ist: ein Schluss, zu dem ich bei meiner früheren Mittheilung gelangt bin.

In der allerletzten Zeit hat aber v. Pechmann[2]), anschliessend an frühere Versuche von Claisen[3]) über Formylcampher

---

[1]) Ich halte es für wahrscheinlich, dass die dem bekannten Triacetessigäther isomere Verbindung $CH_3{-}C{-}OCOCH_3{-}C\begin{matrix}CO{-}CH_3\\ \diagdown\\ \diagup\\ COOC_2H_5\end{matrix}$ entstehen würde, wenn es gelänge, durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Natriumdiacetessigäther Acetyl in diese Verbindung einzuführen, und gedenke das Studium dieser Reaction aufzunehmen.

[2]) Ber. 25, 1040.

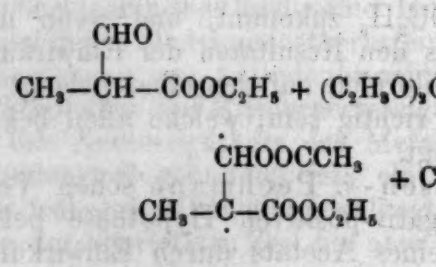
[3]) Chem. Centralbl. 61, II. 879.

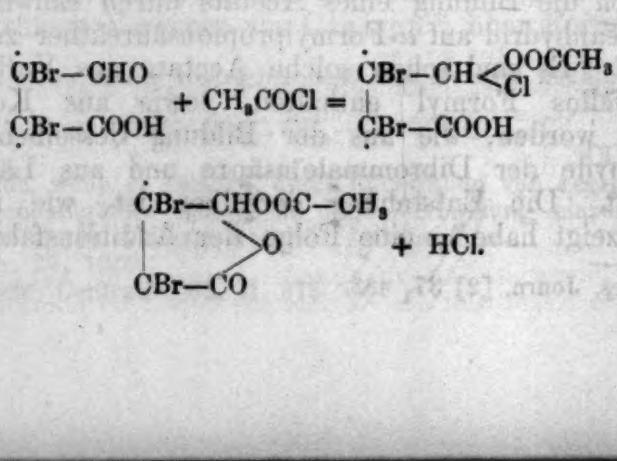
und β-Formylsäureäther, die Frage nach der Constitution des Acetessigäthers durch ein vergleichendes Studium desselben mit dem nahe stehenden Formylessigäther zu lösen gesucht und kommt bei seinen Versuchen zu dem Schlusse, dass Acetessigäther, sowie das Natriumderivat desselben, ketonartige Verbindungen sind; während bei den β-Formylsäureäthern die Claisen'sche Auffassung derselben als ungesättigter Carbinole durch seine Versuche bestätigt worden ist. Zu diesen Schlüssen gelangt v. Pechmann, weil Natriumacetessigäther mit Alkyljodiden und Säurechloriden nur Kohlenstoffhomologe liefert, aber Natriumformylessig- und sein α-Methylderivat mit Benzoyl- und Acetylchlorid wahre Aether der betreffenden Verbindungen geben. Mit Natriumformylcampher hat Claisen gefunden, dass sogar ein Aether bei der Einwirkung von Aethyljodid entsteht. Ferner gewann v. Pechmann ein Acetat durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf β-Formylpropionsäureäther. v. Pechmann ist offenbar zu dem Schluss in Betreff der Constitution des Natriumacetessigäthers gekommen, in der Meinung, dass der Nef'sche Beweis für die Structur des Carbäthoxylacetessigäthers als Acetmethintricarbonsäureäther richtig sei; nachdem aber die gänzliche Unhaltbarkeit dieser Ansicht bewiesen worden ist, kann man mit gleicher Berechtigung aus den Versuchen über die Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Natriumacetessigäther und seiner Alkylderivate schliessen, dass in diesen Verbindungen Natrium an Sauerstoff gebunden ist, als Claisen und v. Pechmann aus ihren Versuchen auf eine analoge Constitution für die von ihnen untersuchten Natriumderivate geschlossen haben. Es würde, wenn allein das Verhalten von Chlorkohlensäureäther gegen Natriumacetessigäther bekannt wäre, wohl Niemand daran zweifeln, dass ihm die Constitution $CH_3—\dot{C}ONa—\dot{C}H—COOC_2H_5$ zukommt, und wenn man zu einer anderen Ansicht aus den Resultaten der Einwirkung von Alkylhaloiden und Säurechloriden auf denselben gelangt ist, so kann nur die Auffassung richtig sein, welche allen bekannten Thatsachen Rechnung trägt.

Bevor ich die Claisen-v. Pechmann'schen Versuche vom Standpunkt der negativ-positiven Hypothese betrachte, möchte ich die Bildung eines Acetats durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf α-Formylpropionsäureäther zu erklären versuchen. Es sind schon solche Acetate aus Verbindungen, die zweifellos Formyl enthalten, sowie aus Ketonsäuren gewonnen worden, wie aus der Bildung desselben aus dem Halbaldehyde der Dibrommaleïnsäure und aus Lävulinsäure hervorgeht. Die Entstehung derselben ist, wie ich schon früher gezeigt habe[1]), eine Folge der Additionsfähigkeit von

[1]) Dies. Journ. [2] 37, 483.

Formyl-, resp. Ketoncarbonyl gegenüber Säurechloriden und Essigsäureanhydrid, insbesondere wenn durch Abspaltung von Salz- und Essigsäure aus den Additionsprodukten die Möglichkeit der Bildung von in der Hitze beständigen Verbindungen vorhanden ist. Diese Additionsfähigkeit von Carbonyl hängt von der relativen Negativität desselben ab, und zwar geht sie um so leichter vor sich, als das Radical relativ negativer ist. Während bei den Aldehyden solche Additionsprodukte beständig sind, ist bei den Ketonen die Bildung solcher Derivate nicht beobachtet worden, offenbar weil das Carbonyl durch Ersetzen des Formylwasserstoffs mittelst Alkyl relativ weniger negativ geworden ist; macht man aus irgend einem Grund das Carbonyl in dem Keton wieder hinreichend negativ, so kann es nun addiren. Es wird dies erreicht, indem man das negative Radical Carboxyl in der γ-Stellung zu Carbonyl einführt, da bekanntlich in dieser Stellung, wahrscheinlich durch die Annäherung der Gruppen, der gegenseitige Einfluss viel bedeutender ist, als wenn sie in der β-Stellung sind; und ausserdem kann, durch Abspaltung von Säure, ein in der Hitze beständiges Lakton entstehen. Während man auf diese Weise die Bildung eines Acetats aus einer Ketonsäure, wie Lävulinsäure, verstehen kann, ist die Addition von Essigsäureanhydrid zu dem relativ stark negativen Carbonyl des Formylpropionsäureäthers schon von selbst verständlich; aber dabei entsteht ein β-Derivat der Isobuttersäure, und solche β-Derivate sind bekanntlich sehr leicht unter Bildung von ungesättigten Verbindungen zersetzbar. Die folgenden Gleichungen stellen die Bildung des β-Acetoxylmethakrylsäureäthers nach dieser Auffassung und die Einwirkung von Acetylchlorid auf Mukobromsäure dar:





Die Bildung von Kohlenstoffhomologen aus

$$CH_3-\dot{C}ONa-\dot{C}H-COOC_2H_5$$

und Alkylhaloiden, sowie Säurechloriden, habe ich durch Annahme einer zuerst stattfindenden Addition und darauf folgenden Abspaltung von Natriumhaloid zu erklären versucht. Ob Addition oder Substitution bei der Einwirkung von einem Halogen enthaltenden Reagens auf einen solchen ungesättigten Körper stattfindet, wird offenbar von der relativen Positivität und Negativität der ungesättigten Kohlenstoffe, von den addirenden Bestandtheilen des Reagens, sowie von der Affinität des Metalls zu dem Halogen abhängen. Irgend eine Aenderung, welche die beiden ungesättigten Kohlenstoffatome relativ negativer machte, würde die Tendenz zur Addition vermindern, wenn die addirenden Bestandtheile beide negativ sind, dagegen vermehren wenn dieselben beide positiv sind. Nach der negativ-positiven Hypothese[1]) würden aber beim Ersatz von Wasserstoff der HCONa-Gruppe in $H\dot{C}ONa-\overset{+}{\dot{C}}H-\overset{-}{C}OOC_2H_5$ durch das relativ positive Methyl nicht allein die beiden ungesättigten Kohlenwasserstoffe im Vergleich zu ihrem früheren Zustand relativ weniger negativ werden, sondern verhältnissmässig würde die relative Positivität des damit in der α-Stellung stehenden ungesättigten Kohlenstoffs stärker vermehrt, als die Negativität des β-Kohlenstoffs vermindert wird, da das letzte Atom eine Aenderung erleiden muss, gerade als ob es ein anderes, im Vergleich zu Kohlenstoff negativeres Atom wäre. Dagegen würde die Einführung von Carbäthoxyl an die Stelle des Wasserstoffs die relativ positiv-negativen Zustände der Kohlenstoffe in der neuen Substanz vielleicht weniger auseinanderlegen als in der Ursubstanz, da die Verminderung der relativen Positivität des α-Kohlenstoffs grösser ist, als die entsprechende Aenderung des β-Kohlenstoffs.[2])

Es scheint mir, als ob durch diese Betrachtungen die eigenthümlichen Reactionen dieser Klasse von Verbindungen verständlich würden. Im Natriumacetessigäther ist der positiv-negative Zustand der ungesättigten Kohlenstoffatome derartig, dass ein Reagens wie Aethyljodid, das aus sehr verschieden positiven

---

[1]) Dies. Journ. [2] 37, 322.

[2]) Ich möchte hier ausdrücklich hervorheben, dass bei diesen Betrachtungen es sich um relative Veränderungen handelt, da es nur möglich ist Vermuthungen über das absolute Maass der Kräftewechsel auszusprechen. Es wird auch angenommen, dass die positiv-negativen Zustände der Kohlenstoffatome im Aethan oder Aethylen gleich sind, aber diese Annahme ist ebenfalls nur eine zweckentsprechende Hypothese. Damit wird jedenfalls nicht gemeint, dass die Methylkohlenstoffe nicht eine sehr starke Verwandtschaft zu einander besitzen, die bekanntlich mit der relativeren Negativität des Kohlenstoffs bedeutend abnimmt.

und negativen Componenten besteht, oder, wie Acetylchlorid, das zusammengesetzt ist aus zwei negativen aber lose gebundenen Bestandtheilen, die Reaction durch Addition bewirkt wird. Zwischen diesen Körpern liegt, in Betreff der Festigkeit des Halogens, Chlorkohlensäureäther und zwar sind bei diesem Reagens die Verhältnisse derart dass eine Addition nur schwierig vor sich geht, leichter aber findet eine Substitution statt, und daher geht der letzte Vorgang grössten Theils unter Bildung von $CH_3-\dot{C}OCOOC_2H_5-\dot{C}H-COOC_2H_5$ vor sich, in geringerem Maasse durch Addition und Salzsäureabspaltung, wobei Acetmalonsäureäther entsteht. Es scheint mir, dass gerade die Bildung dieser beiden isomeren Derivate eine wichtige Stütze meiner Hypothese ist.

Die Constitutionsverhältnisse bei Formylcampher und Formylpropionsäureäther und ihren Natriumderivaten sind analog denen der entsprechenden Acetessigätherverbindungen, demnach kommen diesen Substanzen die Formeln $C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CH-CHO\\ |\\ CO\end{array}\right.$ und $\begin{array}{l}CH_3\\ |\\ CHO-CH-COOC_2H_5\end{array}$, aber den Natriumderivaten die Formeln: $C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}\dot{C}-\dot{C}HONa\\ |\\ \dot{C}O\end{array}\right.$ und $H\dot{C}ONa-\overset{CH_3}{\overset{|}{\dot{C}}}-COOC_2H_5$ zu.

Die Formel des Natriumacetessigäthers kann aus der des Natriumformylpropionsäureäthers dadurch gebildet werden, indem der an den relativ positiven Kohlenstoff gebundene Wasserstoff durch Methyl ersetzt wird; aber es ist oben darauf hingewiesen worden, dass dadurch die Additionsfähigkeit der ungesättigten Kohlenstoffe zu einem aus zwei negativen Theilen bestehenden Reagens nicht allein dadurch direct vermehrt wird, da die beiden Kohlenstoffe relativ positiver werden, sondern auch die positiv-negativen Gegensätze mehr auseinander gehen. Während also beim Natriumacetessigäther die ungesättigten Kohlenstoffe die zwei negativen Componenten des Acetylchlorids zu addiren vermögen, können dieselben im Natriumformylpropionsäureäther dies nicht ausführen, die Reaction findet daher durch Substitution statt.

Ersetzt man in $H\dot{C}ONa-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\dot{C}}-COOC_2H_5$ das Carbäthoxyl und Methyl durch die bedeutend negativere Gruppe $C_8H_{14}-CO$, so wird dadurch die Additionsfähigkeit der ungesättigten Kohlenstoffe für Acetylchlorid noch mehr vermindert; man erreicht sogar in diesem Fall einen Zustand, in dem die Einwirkung

von Aethyljodid leichter durch Substitution vor sich geht als durch Addition; bei dieser Reaction geht also das Aethyl direct an die Stelle des Natriums.[1])

Ein weiterer Beweis für die Carbinolconstitutionen der Formylessig- und Formylphenylessigäther soll nach v. Pechmann in der Entstehung von Glyoxyl-, resp. Benzoylameisensäure, und nicht der entsprechenden zweibasischen Säuren, durch Oxydation, liegen. Das Oxydiren in alkalischer Lösung könnte selbstverständlich nicht entscheiden, da nach obiger Ansicht man nun mit einem Carbinolderivat zu thun hat, ebensowenig wie wenn man es mit Permanganat ausführt, da es bei diesem Vorgang ziemlich sicher ist, dass Hydroxyl an den ungesättigten Kohlenstoff zuerst sich addirt. Es würde daher aus Formylessigäther zuerst die Bildung von

$$\begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix}\!\!>\!HC-CHOH-COOC_2H_5$$

zu erwarten sein, welche Verbindung durch weitere Oxydation in die doch ziemlich stabile Tartronsäure und nicht in Glyoxylsäure übergehen sollte. Ob die Oxydation von ungesättigten Substanzen mit Salpetersäure auch durch Hydroxyladdition vor sich geht, ist allerdings nicht bewiesen worden, obwohl es wahrscheinlich ist; übrigens zeigt die Geschichte der Oxydation wie gewagt es wäre, zwischen $-CH_2-CHO$ und $\dot{C}H-\dot{C}HOH$ auf diese Weise zu entscheiden, besonders wenn man bedenkt, dass es nicht gelungen ist, Malonsäure aus Hydracrylsäure zu erhalten.

Es wurde bei früheren Arbeiten[2]) darauf hingewiesen, dass die Structuränderung, die vor sich geht, wenn man Natrium in Acetessigäther einführt, keineswegs vereinzelt bei organischen Reactionen ist, sondern dass zum Theil in solchen Umlagerungen die eigentliche Erklärung der Erscheinung, die man Tautomerie, Desmotropie oder Pseudoform genannt hat, zu suchen ist, sowie dass man häufig Reactionen als Resultate von Substitution betrachtete, während sie eigentlich Additionsvorgänge sind. Die von Laar angegebene Erklärung hatte jedoch einen

---

[1]) Es ist nicht unwahrscheinlich, dass, wenn es gelänge, Methyl oder Aethyl in Natriumformylessigäther, durch Austausch mit dem Metall einzuführen, man Kohlenstoffhomologe, oder vielleicht ein Gemisch derselben mit Sauerstoffhomologen erhalten würde. Unter Kohlenstoffhomologen verstehe ich Körper, welche durch Substitution eines Wasserstoffs unter Kohlenstoffbindung entstehen, während bei Sauerstoffhomologen die Bindung des Alkyls durch Sauerstoff vermittelt ist. Diese Unterschiede scheinen mir auch zweckmässig, um andere Reactionen zu charakterisiren, wie man z. B. die Bildung des Aldols eine Kohlenstoffpolymerisation nennen könnte, im Vergleich zu der des Paraldehyds, welche wahrscheinlich durch eine Sauerstoffpolymerisation bedingt wird.

[2]) Dies. Journ. [2] **37**, 505—522; **42**, 19; **44**, 125.

Keim der Wahrheit in sich, indem sie die Erscheinung mit einem „beweglichen", oder vielleicht richtiger mit einem reactionsfähigen Wasserstoff verbunden hat, aber durch Annahme einer fortwährenden Bewegung dieses Wasserstoffs hat Laar die Aufmerksamkeit von dem wahren Grund abgelenkt. Beim Ueberblick der bekannten Fälle der Desmotropie wird man erkennen, dass es sich eigentlich nicht um einen beweglichen Wasserstoff handelt, sondern dass der Ersatz eines solchen Wasserstoffs durch eine verschiedene chemische Verwandtschaft das Gleichgewicht der Atome gestört und dadurch eine stabilere Anordnung derselben bewirkt werden kann; auch giebt es Fälle, wo durch Verbindung einer Säure mit einem basischen oder eines basischen mit einem sauren Körper ebenfalls eine solche Atomumlagerung zur Folge hat. In diesem Sinne existiren überhaupt unter den gleichen Bedingungen keine desmotropischen oder tautomeren Körper, sondern nur desmotropische oder tautomere Derivate von Körpern, die, sobald sie durch Substitution oder Entfernung der basischen und sauren Bestandtheile ihre früheren Zustände erhalten, durch Atomlagerung zu ihren alten Constitutionen zurückkehren. Mit Tautomerie, Desmotropie und Pseudoform hat man schon gewisse theoretische Begriffe verbunden, und es sei mir deshalb erlaubt für diese Erscheinung, in dem oben zuerst von mir erläuterten Sinn, den Namen Merotropie vorzuschlagen. [1])

[1]) Diese Hypothese wurde im Jahre 1887 ausführlich besprochen. Ich erwähne dies nur, weil Nef im letzten Jahre eine insofern ähnliche Erklärung gegeben hat, dass Additionsvorgänge eine wesentliche Rolle dabei spielen. Die Aenderungen, welche Nef vorgeschlagen hat, sind zum grössten Theil in dieser und der zweiten Mittheilung widerlegt worden, und andere von seinen Vorschlägen sind aus Literaturunkenntniss hervorgegangen. So erklärt Nef die Bildung von lactam- und lactimartigen Aethylderivaten des Carbostyrils etwas verschieden von mir, ohne zu wissen dass die späteren Versuche von Friedländer und Müller (Ber. **20**, 2009) seine Erklärung unmöglich macht. Die Erklärung der Bildung von Kohlenstoffhomologen des Phloroglucins durch Addition giebt Nef auch als neu an, obwohl dieselbe früher von mir, und zwar bevor die betreffenden Versuche von Herzig und Zeisel bekannt waren, vorausgesagt und erklärt wurde; und die Constitution, die Nef dem Cyankalium zutheilt, ist nicht in Uebereinstimmung mit den Umsetzungen dieses Körpers, selbst wenn man, nach meinem Vorschlag, annimmt, dass Addition dabei eine wesentliche Rolle spielt.

Untersuchungen über Alloisomerie;

von

Arthur Michael.

II.

Die vorliegenden Versuche bilden zum Theil eine Fortsetzung meiner früheren Untersuchungen über die alloisomerischen Verhältnisse in der Crotonsäurereihe. Seit meiner letzten Mittheilung[1]) über diesen Gegenstand ist eine ausgedehnte Untersuchung von J. Wislicenus[2]) über die Crotonsäuren erschienen, welche vom Standpunkt der van't Hoff'schen Hypothese und seiner Erweiterung derselben ausgeführt wurde. Obwohl diese Arbeit in vielfacher Beziehung mit den Aufgaben, welche ich mir gestellt hatte, und mit einigen, die ich damals schon gelöst hatte, zusammenfiel, so schienen mir doch die theoretischen Folgerungen von Wislicenus keineswegs mit den thatsächlichen Verhältnissen in Uebereinstimmung zu sein; auch wichen zum Theil die experimentellen Angaben von meinen Erfahrungen sehr bedeutend ab. Den theoretischen Theil habe ich[3]) zur Zeit einer Kritik unterworfen, und eine mehrjährige Unterbrechung meiner experimentellen Thätigkeit erlaubte erst in der letzten Zeit, die Fortsetzung der früher in Aussicht gestellten Revision der Isomerieverhältnisse bei den Crotonsäuren theilweise auszuführen.

Herr J. Wislicenus war damals überzeugt, dass ich in meinen „Beobachtungen manche Lücken lassen würde, zu deren Ausfüllung der Sammelname „Allo"-Isomerie kaum, wohl aber die von meinem theoretischen Standpunkt sich aufdrängenden, bestimmt formulirbaren Fragen und Probleme Anlass geben konnten".[4]) Seitdem dieser Satz geschrieben war, sind fast vier Jahre verstrichen, und von diesen zahlreichen Fragen und Problemen, die aus den Wislicenus'schen Ansichten hervorgehen sollen, hat man zur Zeit nichts Weiteres gehört.

[1]) Dies. Journ. 38, 1.
[2]) Ann. Chem. 248, 281—355.
[3]) Dies. Journ. 40, 29.
[4]) Ann. Chem. 248, 343.

Wislicenus hat es daher nicht an Zeit gefehlt, seine theoretischen Annahmen und die experimentellen Beweise derselben weiter auszubilden, und die betreffende Arbeit dürfte daher als seinen jetzigen Ansichten entsprechend angesehen werden. Trotzdem ist diese Untersuchung nicht allein durch experimentelle Mängel und ungenaue Kenntniss der Literatur gekennzeichnet, sondern die Untersuchungsmethoden mehrerer der behandelten Fragen sind so unrichtig, dass dieselbe wohl eher als ein Beispiel, wie vorgefasste Meinungen selbst Versuchsresultate beeinflussen können, als ein wirklicher Beitrag „Zur geometrischen Constitution der Crotonsäuren und ihrer Halogensubstitutionsprodukte“ anzusehen ist. Gleichzeitig mit der Untersuchung der Crotonsäuren ist eine neue Bearbeitung der alloisomerischen Verhältnisse bei einigen zweibasischen Säuren angefangen worden, und der Ausspruch scheint mir keineswegs übertrieben, dass die Unmöglichkeit der Wislicenus'schen Hypothese aus den früher erkannten, zusammen mit den vorliegenden Thatsachen, mit einer Sicherheit hervorgeht, wie dies selten bei chemischen Beweisen vorkommt. Es wird auch die Gelegenheit benutzt, die van't Hoff'sche Hypothese in ihrer Anwendung auf die wechselseitigen Verhältnisse gesättigter und ungesättigter Verbindungen mit dem thatsächlich Bekannten zu vergleichen, und aus diesem Vergleich scheint mir unzweifelhaft hervorzugehen, dass diese Hypothese unmöglich eine richtige Vorstellung über die räumlichen Verhältnisse der Atome gewähren kann.

1. Ueber die Addition von Brom zu Acetylendicarbonsäure und deren Aethyläther.

von

A. Michael.

Bekanntlich hat Bandrowski[1]) gelegentlich seiner interessanten und sorgfältigen Untersuchung über Acetylendicarbonsäure das Verhalten der Säure gegen Brom studirt, und dabei die Dibromfumarsäure erhalten. Es war dies „eine nicht zu bestreitende Thatsache“[2]), die aber nicht in den Rahmen der

[1]) Ber. **12**, 2213.

[2]) J. Wislicenus, Ann. Chem. **246**, 69.

geometrischen Vorstellungen von Wislicenus über den Additionsvorgang von Halogenen zu ungesättigten Körpern hineinpassen wollte, denn er sagt an einer Stelle seiner Arbeiten, dass dieselbe „der Theorie geradezu widerspricht, indem nach ihr Acetylendicarbonsäure durch directe Verbindung mit Brom nur Dibrommaleïnsäure liefern kann“[1]) und weiter: „Meine Theorie ist deshalb entweder falsch, oder der Vorgang ist nicht der, als welchen man ihn angesehen hat, d. h. kein einfacher Additionsprocess.“[2])

Es war also für Wislicenus von fundamentaler Bedeutung, die Bildung der Dibromfumarsäure auf irgend eine Weise zu erklären, und es gelang ihm in der That, bei einer neuen Untersuchung der Reaction den Schein einer Erklärung zu geben, denn dieselbe ist vielfach als wahrscheinlich angenommen worden.[3]) Trotz dieser Anerkennung ist sie eine von den „geometrischen“ Erklärungen, welche Fittig[4]) treffend als „so viele unbewiesene und mit allen Thatsachen in Widerspruch stehende Hypothesen, als Zeilen enthaltend“ bezeichnet. Wislicenus suchte nachzuweisen, dass die Reaction „höchst verwickelter Natur“ sei, und giebt an, dass bei Anwendung einer concentrirten Lösung Mono- und Dibromfumarsäuren und Bromwasserstoff in sehr reichlichen, Kohlen- und Oxalsäure in nicht unbeträchtlichen Mengen und sehr wenig Dibrommaleïn- und Monobrommaleïnsäure gebildet werden; während mit einer verdünnten Lösung viel Kohlensäure, verhältnissmässig ungleich mehr Bromwasserstoff, Bromfumar- und Brommaleïnsäure und „um so grössere Menge von Dibrommaleïnsäure, je mehr Wasser zugegen ist“, entstehen, wobei die Bildung von Dibromfumarsäure entsprechend zurücktritt, sodass bei einer Lösung von einem Theil Säure in 30 Thln. Wasser die Menge der letzten Säure meist geringer war als die der Dibrommaleïnsäure. Diese Beobachtungen sollen ausreichen, um die erstrebte Erklärung der Bildung von Dibromfumarsäure zu geben. Die Acetylendicarbonsäure soll Bromwasserstoff leichter addiren als Brom, und die dabei gebildete Monobrommaleïnsäure soll zum Theil durch dieselbe Säure in Bromfumarsäure übergehen, Brom

[1]) Ann. Chem. **246**, 53. [2]) Das. S. 69.
[3]) Eine Ausnahme macht Auwers, Stereochemie, S. 47.
[4]) Ann. Chem. **259**, 31.

soll sich nun zu den beiden Monobromsäuren addiren, um Tribrombernsteinsäure zu erzeugen, und „aus irgend einem Grund“ soll diese Säure Bromwasserstoff abgeben, um Dibromfumarsäure entstehen zu lassen. Neben diesen Vorgängen wird Brom auch direct zu Acetylendicarbonsäure addirt, und die entstehende Dibrommaleïnsäure Bromwasserstoff sich aneignen, um in Tribrombernsteinsäure überzugehen; sodann soll sich Bromwasserstoff abspalten und Dibromfumarsäure erzeugt werden. Diese letzte Säure kann auch entstehen, indem die Dibrommaleïnsäure Brom addirt, um Tetrabrombernsteinsäure zu bilden, und dann wird diese Säure durch Abspaltung von Brom Dibromfumarsäure liefern. Wislicenus meinte nun „dass bei Ausschluss der Einwirkung von Bromwasserstoff auf Acetylendicarbonsäure die letztere in weit reichlicheren Mengen mit Brom zu Dibrommaleïnsäure zusammentreten dürfte.“[1]) Wenn man diese Erklärung annehmen wollte, so kann man sich nur wundern, dass in einem solchen Fall die Dibrommaleïnsäure nicht nur „in weit reichlicheren Mengen“, sondern dass sie fast ohne Nebenbildung von Dibromfumarsäure entstehen soll; aber die Erklärung selbst ist eine chemische Curiosität. Nimmt man selbst an, dass die Acetylendicarbonsäure in so verdünnter Lösung und in relativ kurzer Zeit Bromwasserstoff so leicht zu addiren vermag, um Brommaleïn- und Bromfumarsäure zu bilden, und ferner, dass dieselben unter diesen Bedingungen Brom addiren um Tribrombernsteinsäure zu liefern, so wird dadurch obiger Erklärung nichts genützt, denn die Dibrommaleïnsäure ist bekanntlich von Kekulé[2]), neben Dibrombernsteinsäure, durch Erhitzen von Brom und Bernsteinsäure und wenig Wasser auf 180° zuerst dargestellt worden, und sie ist sicherlich durch Abspaltung von Bromwasserstoff aus Tribrombernsteinsäure entstanden. Es ist dieser alte Versuch schon ein Widerspruch gegen die Wislicenus'schen Vorstellungen, denn er erfüllte alle Bedingungen, um zum grössten Theil Dibromfumar- und nicht Dibrommaleïnsäure zu erzeugen, wenn jene richtig wären. Auch zeigt er, dass die weitere Erklärung der Bildung von Tribrombernsteinsäure aus sehr verdünntem Bromwasser-

[1]) Ann. Chem. **259**, 78. [2]) Das. Supp. **1**, 352; **130**, 2.

stoff und Dibrommaleïnsäure in der Kälte nicht aufrecht zu halten ist, denn letztere Säure ist entstanden trotz der Gegenwart einer 60procent. Lösung von Bromwasserstoff und des Erhitzens im zugeschmolzenen Rohr auf 180°. Was nun endlich die letzte Möglichkeit der Dibromfumarsäurebildung, durch vorübergehende Entstehung der Tetrabrombernsteinsäure aus Dibrommaleïnsäure, anlangt, so ist es mir gar nicht verständlich, warum Wislicenus an einer Stelle seiner Arbeit[1]) dies als wahrscheinlich hinstellt, um später zu zeigen, dass es unmöglich ist.[2])

Ich[3]) habe, im Gegensatz zu der „geometrischen" Erklärung, hervorgehoben, dass alle bekannten Acetylenderivate, in welchen die Acetylenwasserstoffe durch zwei negative organische Radicale ersetzt sind, bei der Behandlung mit Brom stets ein Gemisch von zwei alloisomerischen Dibromadditionsprodukten liefern, und, da die Acetylendicarbonsäure ein solches Derivat ist, weiter geschlossen, dass dieselben ein Gemisch von Dibromfumar- und Dibrommaleïnsäure als Resultat des normalen Vorgangs liefern musste. Die folgenden Versuche beweisen, dass diese Auffassung der Reaction die richtige ist.

Die zu diesen Versuchen benutzte Acetylendicarbonsäure wurde nach den Angaben von v. Baeyer[4]) dargestellt; es ist zu bemerken, dass man dabei eine Säure erhält, die stets mit etwas Fumarsäure verunreinigt ist. Man kann aber dieselbe leicht durch Auflösen in wenig Aether, Filtriren von der in diesem Lösnngsmittel wenig löslichen Fumarsäure und, nach dem Abdampfen des Aethers im Vacuum, Wiederholung des Processes ganz rein erhalten. Es wurde, entgegen dem Beispiel von Wislicenus, zu den meisten Versuchen eine wasserfreie Säure angewandt, da Bandrowski[5]) nachdrücklich hervorhebt, dass es ihm nicht gelang, eine wasserhaltige Säure von einer bestimmten Zusammensetzung zu erhalten, und man deshalb mit einer solchen Säure kein genaues Maass für die anzuwendende Menge Brom haben kann. Die wasserfreie

[1]) Ann. Chem. **246**, 78. [2]) Das. S. 89.
[3]) Dies. Journ. [2] **37**, 34.
[4]) Ber. **18**, 677. [5]) Das. **10**, 840.

Säure schmolz bei 178°—179°, während Bandrowski[1]) 175° für sein Präparat angiebt. Wislicenus führt an, dass er „genau nach Bandrowski's Angaben eine möglichst concentrirte wässrige Lösung von Acetylendicarbonsäure mit 1 Mol. Brom schüttelt“[2]); indessen, wenn man die Angaben von Bandrowski[3]) nachschlägt, so findet man, dass kein Wort von der Concentration der Lösung angegeben wird. Weiter bemerkte Wislicenus, entgegen der Beobachtung von Bandrowski, kaum eine Erwärmung der Lösung, und dass „der Process immer ziemlich träge“[4]) vor sich ging. Ich habe zuerst qualitative Versuche angestellt, um den Grund dieser Abweichungen zu ermitteln, und es war leicht nachzuweisen, dass die Addition rasch und unter Erwärmung stattfand, wenn man sie selbst im starken diffusen Licht vornahm, dagegen langsam und selbstverständlich ohne Erwärmung im schlechten Licht. Wir werden später sehen, dass gerade in dieser Thatsache ein Hauptgrund der unrichtigen Versuche von Wislicenus liegt, nicht allein bei der Acetylendicarbonsäure, sondern auch bei seinen vielen Versuchen über die Crotonsäuren. Wislicenus giebt weiter an, dass immer „recht reichliche Kohlensäureentwicklung“ stattfindet, eine Beobachtung, die richtig ist, wenn man im schlechten Licht arbeitet, aber man kann im Sonnenlicht oder auch in gutem diffusen Licht bei kleinen Mengen Säure, mit oder ohne Abkühlen, die Reaction in kurzer Zeit und unter Entstehung von nur Spuren Kohlendioxyd ausführen. Unter diesen Bedingungen unterbleibt auch ganz die Bildung der öligen Tropfen, die Wislicenus und Bandrowski beobachtet haben, und welche, nach Angaben des Letzteren, aus Bromoform bestehen.

Nachdem nun die Bedingungen zu einer glatten Addition ermittelt waren, wurde nach einer Trennung der gebildeten Additionsprodukte gesucht, da ich mich überzeugte, dass die Erzielung genauer Resultate mittelst der von Wislicenus benutzten Trennung durch fractionirte Fällung der Baryumsalze eine sehr schwierige, wenn überhaupt vollkommen lösbare

[1]) Ber. 15, 2698.
[2]) Ann. Chem. 246, 69.
[3]) Ber. 12, 2213.
[4]) Ann. Chem. 246, 69.

Aufgabe ist; ich fand eine bequeme Methode unter den Angaben von Bandrowski angedeutet. Dieser Chemiker[1]) führt an, dass Bleiacetatlösung aus einer concentrirten Lösung von Dibromfumarsäure das Bleisalz fällt, während mit einer verdünnten Säurelösung kein Niederschlag entsteht; dagegen bildet sich aus Dibrommaleïnsäure und Bleiacetatlösung, sogar in sehr verdünnter Lösung, das unlösliche Bleisalz.

Löslichkeitsbestimmungen des mono-, dibromfumar- und dibrommaleïnsauren Bleis im Wasser ergaben folgende Resultate:

11,4248 Grm. einer bei 20° gesättigten Lösung von monobromfumarsaurem Blei gaben 0,0115 Grm. bei 100° getrockneten Rückstand, wonach 1 Thl. des Salzes in 993 Thln. Wasser bei 20° sich auflöst.

8,2159 Grm. einer bei 17° gesättigten Lösung von dibromfumarsaurem Blei gaben 0,0889 Grm. bei 100° getrockneten Rückstand, wonach 1 Thl. des Salzes in 92 Thln. Wasser bei 17° sich auflöst.

20,7045 Grm. einer bei 17° gesättigten Lösung von dibrommaleïnsaurem Blei hinterliessen 0,0287 Grm. bei 100° getrockneten Rückstand, wonach 1 Thl. des Salzes in 721 Thln. Wasser bei 17° sich löst.

Bei jeder Trennung handelte es sich aber nicht um die Löslichkeit der betreffenden Salze in reinem Wasser, sondern n sehr verdünnter Essigsäure, und ich habe daher ungefähr die Grenzen der Verdünnung ermittelt wobei die Bleisalze noch gefällt werden, woraus hervorgeht mit welcher Sicherheit diese Methode zur Trennung der Dibromfumarsäure von der Mono- und Dibrommaleïn- sowie der Bromfumarsäure benutzt werden kann. Als Bleiacetatlösung wurde eine zehntelnormale Lösung angewandt.

Eine Lösung von einem Theil reiner Bromfumarsäure in 100 Thln. Wasser gelöst, gab, mit der entsprechenden Menge Zehntel-Bleiacetatlösung versetzt, nach kurzer Zeit eine reichliche Fällung von aus kleinen compacten, meist in concentrischen Gruppen bestehenden Prismen mit abgestumpften Endflächen, die selbst in viel kochendem Wasser unlöslich sind; man erhält noch einen Niederschlag, wenn man die Säure in 350 Thln. Wasser löst und mit der Bleilösung versetzt, allerdings erst nach längerem Stehen.[2])

[1]) Ber. 12, 2214.

[2]) Kekulé, Ann. Chem. 130, 8, beschreibt das Salz als amorph, hatte aber die Bromfumarsäure nicht ganz rein in Händen.

Eine Lösung von 1 Thl. Dibrommaleïnsäure in 100 Thln. Wasser gab mit Bleiacetatlösung alsbald einen Niederschlag von prismatischen, oft fächerartig gruppirten Nadeln, welche specifisch so leicht sind, dass die Flüssigkeit fast erstarrte, und eine nicht unbedeutende Fällung desselben Salzes wurde gebildet, selbst wenn man die Säure in 400 Thln. Wasser auflöst und auf ähnliche Weise behandelt.

Monobrommaleïnsäure, in 100 Thln. Wasser gelöst, mit der Bleiacetatlösung versetzt, gab sogleich eine reichliche Fällung von dem weissen amorphen Bleisalz, das noch entstand, wenn man eine Lösung von 1 Thl. Säure in 400 Thln. Wasser anwandte.

In einer Lösung von 1 Thl. Dibromfumarsäure in 10 Thln. Wasser bildete sich nach Zusatz der nöthigen Menge von Bleizuckerlösung selbst nach mehrtägigem Stehen kein Niederschlag; die Entstehung des Bleisalzes wurde erst bemerkt, als eine 20 procent. wässrige Lösung der Säure mit einer fünftel-normalen Bleizuckerlösung zusammengebracht wurde.

Es geht aus diesen Versuchen hervor, dass man nun eine Methode hat, um die Dibromfumarsäure fast vollständig von einem Gemisch von Monobromfumar-, Mono- und Dibrommaleïnsäure trennen zu können.

Bei den folgenden Versuchen wurde absichtlich nur ein Gramm an Säure genommen, denn wenn es sich darum handelt, den normalen Verlauf einer complicirten Reaction zu ermitteln, so dürften wohl die Nebenprocesse mehr zurücktreten bei kleinen Mengen, als bei Anwendung grösserer Quantitäten.

Versuch I. 1 Grm. Säure wurde in 10 Grm. Wasser gelöst, die Lösung in Eiswasser gestellt und 1,4 Grm. (kleiner Ueberschuss, Theorie 1,31) Brom hinzugefügt. Das Gemisch wurde unter guter Abkühlung und beständigem Schütteln in helles Sonnenlicht gestellt, und das Brom war bis auf eine kleine Menge, welche die Lösung färbte, in etwa 20 Minuten verschwunden. Kohlensäure hat sich nur in Spuren gebildet, auch zeigte sich keine Oelbildung. Die Lösung wurde verdünnt, im Vacuumexsiccator über Kalk gelassen, bis der kleine Ueberschuss Brom entfernt war, und in einem kleinen aliquoten

Theil der Bromwasserstoff bestimmt. Der Haupttheil der Lösung wurde im Vacuum über Kalk und Schwefelsäure zur Trockne eingedunstet und bis zum constanten Gewicht darin stehen gelassen.

Von dem trocknen Säuregemisch — dasselbe zeigte bei diesem wie bei den nachfolgenden Versuchen keinen bestimmten Schmelzpunkt, sondern fing bei 115° zu schmelzen an und war erst über 200° ganz geschmolzen — wurden zwei Portionen abgewogen, in 10 Thln., resp. 20 Thln. Wasser gelöst, und die für ein Dibromsäuregemisch berechneten Mengen $^1/_{10}$-Bleiacetatlösung zugesetzt, wobei alsbald eine krystallinische Fällung mit dem charakteristischen Aussehen des Dibrommaleïnsäuresalzes entstand; mit Ausnahme weniger kurzer Prismen, war sie homogen. Nach eintägigem Stehen wurde dieselbe auf einem bei 100° getrockneten Filter gesammelt, genügend ausgewaschen und bei 100° getrocknet.

Ein Maass für die neben Dibrommaleïnsäure gebildete Brommaleïn-, resp. Bromfumarsäure geben die Brom- und Bleibestimmungen in dem Niederschlag, denn während dibrommaleïnsaures Blei 33,33 % Brom und 43,33 % Blei enthält, finden sich in den Monobromsalzen 19,95 % und 51,87 % von diesen Elementen, so dass man einen Gehalt von einigen Procenten an Monobromsäuren sehr gut aus den Analysen ableiten kann. Das Filtrat wurde eingeengt, wobei dem Ansehen nach dibromfumarsaures Blei sich ausschied, filtrirt, der Niederschlag bei 100° getrocknet und ebenfalls analysirt. Dieser Niederschlag war in der That reines dibromfumarsaures Blei, denn eine Brombestimmung ergab als Resultat 33,65 % Brom (Theorie 33,33 %); es wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt, vom Schwefelblei filtrirt, und nach Verjagen des überschüssigen Schwefelwasserstoffs die Lösung mit Aether ausgezogen; so wurde die Dibromfumarsäure als bei 227° sehmelzend (Bandrowski giebt 219°—220° an, welchen Schmelzpunkt Wislicenus zu 221°—222° corrigirt hat) erhalten, welchen Schmelzpunkt ich auch bei der durch mehrmalige Krystallisation des directen Additionsproduktes gewonnnen Dibromfumarsäure bemerkt habe.

Versuch II wurde gleichzeitig mit 1 und unter gleichen Bedingungen ausgeführt, nur dass 30 Grm. Wasser anstatt

10 Grm. angewandt wurden. Das Brom war bis auf eine schwache Färbung nach 20 Minuten verschwunden. Kohlensäure hat sich nur spurenweise gebildet. Die Verarbeitung des Produkts geschah ganz wie bei Versuch I beschrieben ist, und ganz ähnliche Beobachtungen wurden dabei gemacht.

Versuch III. 1 Grm. Säure in 5 Grm. Wasser, ganz wie in Versuch I behandelt. Der Himmel war zeitweise bedeckt, so dass die Lösung nicht während der ganzen Zeit besonnt wurde. Das Brom war erst nach einer Stunde so weit verschwunden, wie bei Nr. I in 20 Minuten. Auch hatte sich mehr CO_2 bildet, obwohl immerhin nur eine geringe Menge, und am Boden des Gefässes war auch sehr wenig einer amorphen Substanz.

Versuch IV. 1 Grm. Säure mit 30 Grm. Wasser. Gleichzeitig mit Versuch III ausgeführt. Das Brom verschwand etwas schneller, aber lange nicht so schnell wie bei Versuch I und II. Nur eine Spur CO_2, merkwürdiger Weise weniger als bei Versuch III. Die Lösung war etwas trüb, aber keine amorphe Substanz war vorhanden.

Versuch V. 1 Grm. Säure in 1 Grm. Wasser wurde in Wasser bei 10°—15° gestellt, und die Lösung einem schwachen diffusen Licht ausgesetzt. Das Gefäss wurde nur etwa fünfmal am Tage eine Minute lang geschüttelt. Erst nach $1^1/_2$ Tag war das Brom grösstentheils verschwunden, aber auch dann war die Lösung stark von Brom gefärbt. Kohlensäure hatte sich in ungleich grösseren Mengen gebildet, als bei den vorhergehenden Versuchen, auch wenig der amorphen Substanz, aber kein Oel.

Versuch VI. Gleichzeitig mit Versuch V ausgeführt mit dem Unterschiede, dass 10 Grm. Wasser statt 1 Grm. angewandt wurden. Das Brom verschwand schneller als bei Versuch V, und es bildete sich zunächst eine braune Schicht über dem Brom. Viel mehr Kohlensäure als in Versuch V und wenig der amorphen Substanz. Das Brom war nach einem Tage fast verschwunden, aber die Lösung blieb selbst nach zwei Tagen gefärbt.

Der Uebersicht wegen werden die Resultate der Versuche tabellarisch zusammengefasst; es sei dabei bemerkt, dass der Niederschlag als reines dibrommaleïnsaures Blei berechnet wurde, wodurch nur ein untergeordneter Fehler entstehen kann.

Tabelle I.

Versuche und Concentration	Gebildeter HBr	Concentration der Lösung an HBr	Br verwandelt in HBr	Gewicht des Additionsproduktes	Gebildete Dibrommaleïnsäure auf 1 Grm. Gemisch	Gebildete Dibrommaleïnsäure
	Grm.	Proc.	Proc.	Grm.	Grm.	Proc.
Theorie	—	—	—	2,31	—	—
I. 1 : 10	0,176	1,46	12,3	2,284	0,3322	33,2
II. 1 : 30	0,213	0,64	15,1	2,30	0,3184	31,8
III. 1 : 5	0,0818	1,15	5,7	2,308	0,3302	33,0
IV. 1 : 25	0,125	0,45	8,8	2,335	0,3113	31,1
V. 1 : 1	0,0891	2,61	6,3	2,275	0,3127	31,2
VI. 1 : 10	0,2657	2,14	18,8	2,198	0,2821	28,2

Tabelle II.

Versuche	Bromgehalt des Niederschlages	Bleigehalt des Niederschlages	Bromgehalt des löslichen Salzes	Bleigehalt des löslichen Salzes
	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
Theorie	33,33	43,35	33,33	43,35
I.	32,0	—	33,65	—
II.	32,15	—	—	43,31
III.	33,02	—	—	43,00
IV.	33,30	42,85 [1])	31,29	—
V.	32,87	—	32,30	—
VI.	32,55	—	—	—

Aus diesen Resultaten kann man ein annäherndes Bild gewinnen von dem Vorgang der Addition von Brom zu Acetylendicarbonsäure unter verschiedenen Bedingungen. Zuerst macht sich der Einfluss der Verdünnung auf die Bromwasserstoffbildung sehr bemerkbar, indem das absolute Gewicht desselben mit der Wassermenge zunimmt, obwohl in keinem Fall, selbst bei absichtlich verlangsamter Reaction, es mehr als 18,8% betrug. Wislicenus machte dieselbe Beobachtung bei seinen Versuchen (es wurden selbst 29,4% bei 30facher

[1]) Diese Zahl ist wegen geringen Verlustes an Bleisulfat etwas zu niedrig ausgefallen.

Verdünnung beobachtet), verbindet aber die Entstehung derselben mit dem Oxydationsvorgang, was mir keineswegs als nothwendige Folge erscheint.

Es geht aus obigen Resultaten hervor, dass die Bromwasserstoffmenge im Sonnenschein zunimmt, ohne dass eine bemerkliche Menge Kohlendioxyd entsteht, und diese Thatsache scheint mir darauf hinzuweisen, dass jedenfalls ein Theil derselben durch Einwirkung von Brom auf das vorhandene Wasser entsteht: eine Reaction, die vielleicht durch die Anwesenheit der ungesättigten Säure befördert wird; aber ich zweifle kaum daran, dass, wenn man Brom und Wasser allein dem intensiven Sonnenlicht während der gleichen Zeit aussetzt, eine nicht unbedeutende Menge Bromwasserstoff gebildet wird.

Die Versuche zeigten ferner auf das deutlichste, dass Dibrommaleïnsäure ein normales Additionsprodukt ist, und zwar ist die relative Menge so ziemlich gleich, ob man die Addition in concentrirter oder verdünnter Lösung vornimmt, sie beträgt etwa 30 %. Ferner zeigen die Brom- und Bleibestimmungen des rohen dibrommaleïnsauren Bleis, dass Brommaleïn- und Bromfumarsäure höchstens in untergeordneten Verhältnissen bei diesen Versuchen entstanden sind, und dass sie, wie z. B. die Versuche III und IV zeigen, manchmal nur spurenweise auftreten. Aus den Filtraten von dem dibrommaleïnsauren Blei habe ich ganz reine Dibromfumarsäure mit Leichtigkeit gewinnen können und man wird sicherlich nicht fehl gehen, wenn man die procentische Differenz als Dibromfumarsäure auffasst. Ich will hervorheben, dass ich über 20 qualitative und quantitative Versuche, unter verschiedenen Bedingungen, über die Addition von Brom zu Acetylendicarbonsäure ausgeführt habe, und es gelang mir, durch zwei- oder dreimalige Krystallisation des Additionsproduktes aus Wasser oder Essigäther, bei allen fast reine Dibromfumarsäure als Hauptprodukt zu isoliren: eine Thatsache, die ohne einen anderen Beweis die Unmöglichkeit der Entstehung dieser Säure als Nebenprodukt zeigt.

Die Fehler welche Wislicenus zu seiner Ansicht geführt haben, sind wenigstens zum Theil verständlich. Dieser Forscher hat zuerst die Reaction mit Anwendung von viel Substanz untersucht, dann hat er die Addition bei schlechtem

Licht ausgeführt; man ersieht aus Versuch VI, dass Nebenwirkungen in der That unter solchen Bedingungen vor sich gehen, die sich durch die Bildung von viel Kohlensäure, wie dies Wislicenus bei allen seinen Versuchen beobachtet hat, kennzeichnen. Ferner stand Wislicenus keine Trennungsmethode der gebildeten Säuren zur Hand, da die von ihm benutzte fractionirte Fällung der Baryumsalze unmöglich zu selbst annähernden Resultaten führen kann.

Es tritt sehr deutlich aus den Tabellen hervor, dass die Bildung von Dibromfumarsäure ganz unabhängig ist von der Concentration der entstandenen Bromwasserstofflösung, wie es überhaupt ganz undenkbar ist, dass 70% dieser Säure durch eine 0,5 procent. Lösung von Bromwasserstoff entstehen sollte. Ich werde übrigens weiter unten durch Versuche zeigen, dass fast alle Annahmen, auf die Wislicenus jene Erklärung gegründet hat, nicht richtig sind.

Die Addition von Brom zu Acetylendicarbonsäure ist daher, entgegen der Ansicht von Wislicenus, als ein einfacher Additionsprocess zu bezeichnen und zwar entsteht stets ein Gemisch von Dibromfumarsäure (etwa 70%) als Hauptprodukt und nebenbei Dibrommaleïnsäure (etwa 30%). Es findet danach die von mir aufgestellte Gesetzmässigkeit auch eine Bestätigung in der vorliegenden Reaction.

Es ist oben schon auseinandergesetzt, welche wichtige Rolle Wislicenus dem, bei der Addition von Brom zu Acetylendicarbonsäure, entstandenen Bromwasserstoff zuschrieb, und ich habe einige Versuche über das Verhalten letzterer Substanzen angestellt, um zu ermitteln, ob wirklich, wie Wislicenus aus der van't Hoff'schen Hypothese gefolgert hat, die Brommaleïnsäure zuerst entsteht. Bandrowski[1]) wandte zu seinen Versuchen bei 0° gesättigtem Bromwasserstoff an und, da nach Anschütz[2]) und Fittig und Petri[3]), die Brommaleïnsäure unter diesen Bedingungen in der Kälte in Bromfumarsäure verwandelt wird, so war es sehr möglich, dass die Bildung letzterer Säure bei obiger Reaction die der ersteren vorausgegangen ist.

---

[1]) Ber. 15, 2697. [2]) Das. 10, 1885.
[3]) Ann. Chem. 195, 63.

Zu gleicher Zeit wurde Acetylendicarbonsäure in einem Ueberschuss 10procent. Bromwasserstoff und Brommaleïnsäure in einer gleichen Säure gelöst, und die Lösungen 6 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit wurde die Lösung von Acetylendicarbonsäure mit Aether ausgeschüttelt, der Auszug getrocknet und im Vacuum eingedampft. Es hinterblieb eine krystallinische Masse, welche bei der Schmelzpunktbestimmung fast vollständig bei 176°—178° schmolz, nur einige Pünktchen erweichten gegen 130°. Einmaliges Krystallisiren aus Wasser gab in sehr guter Ausbeute ein constant bei 177°—178° schmelzendes Produkt, das sämmtliche Eigenschaften der Bromfumarsäure besass, deren Bildung auch folgende Brombestimmung bestätigte:

0,1844 Grm. Säure gaben 0,1782 Grm. AgBr.

	Berechnet für $\begin{matrix}CBr—COOH\\CH—COOH\end{matrix}$:	Gefunden:
Br	41,02	41,12 %.

Ein Theil der ebenso behandelten Brommaleïnsäurelösung wurde zu gleicher Zeit mit Aether ausgezogen, und die daraus gewonnene Säure schmolz glatt bei 128°, es hatte daher keine Umwandlung in Bromfumarsäure stattgefunden. Der Rest wurde noch eine Woche lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, aber selbst nach dieser Zeit ist die Brommaleïnsäure ganz unverändert geblieben. Man ersieht daraus, dass unter den Umständen, wo Acetylendicarbonsäure und verdünnter Bromwasserstoff Bromfumarsäure liefern, die Brommaleïnsäure ganz unverändert bleibt, und es geht aus diesen Thatsachen unverkennbar hervor, dass die Bromfumarsäure als das Hauptprodukt direct aus der Acetylendicarbonsäure entstanden sein muss und nicht, wie Wislicenus annahm, unter vorausgehender Bildung von Brommaleïnsäure. Die Bildung von Bromfumarsäure steht aber in directem Gegensatz zu der Le Bel-van't Hoff'schen Hypothese; denn, da die Reaction nur zur Bildung einer ungesättigten Säure führt, kann in diesem Falle von einer Umdrehung nicht die Rede sein, und überhaupt ist, angesichts der Stabilität der Brommaleïnsäure unter diesen Bedingungen, kein Grund vorhanden,

warum diese Säure nicht auftreten sollte, wenn sie überhaupt gebildet wäre.

Eine andere Verbindung, welche Dibromfumarsäure nach der Wislicenus'schen Erklärung liefern soll, ist die Tribrombernsteinsäure, die aus „irgend einem Grund" Bromwasserstoff trotz ihrer bekannten Stabilität unter obigen Bedingungen abspalten soll, und die bevorzugte Configuration dieser Säure ist nach Wislicenus gerade diejenige, welche Dibromfumarsäure liefert. Da die Tribromsäure sich schon bei 60° unter Kohlensäureentwicklung zersetzt, war dieser Weg zur Bromwasserstoffabspaltung ausgeschlossen, und ein Versuch, die Säure mit alkoholischem Kali, unter guter Abkühlung, zu zerlegen, zeigte, dass auch in diesem Falle Kohlensäure erzeugt wird. Dagegen kann man aus ihr, durch vorsichtiges Zusetzen von wässrigem Kali zu der gut abgekühlten Lösung, Bromwasserstoff ohne Bildung von Kohlensäure abspalten. Das Gemisch stand einige Stunden und wurde nach dem Ansäuern mit Aether ausgeschüttelt. Die entstandene bromhaltige Säure schmolz bei 123°—126°; nach einer Krystallisation erhob sich der Schmelzpunkt auf 126°—130°, so dass sicherlich neben Dibrommaleïnsäure ein anderes Produkt entstanden ist. Dibromfumarsäure war jedoch nicht in fassbarer Menge gebildet, da sonst der Schmelzpunkt nicht so niedrig wäre. Dass aber in dem Gemisch sich Dibrommaleïnsäure in bedeutender Menge vorfand, ist deshalb sehr wahrscheinlich, weil beim Auflösen derselben in 20 Thln. Wasser und Versetzen mit Bleiacetatlösung ein reichlicher Niederschlag des charakterischen Bleisalzes gebildet wurde.

Obwohl ich es nun für bewiesen hielt, dass Acetylendicarbonsäure und Brom in Gegenwart von Wasser die Dibrommaleïn- und Dibromfumarsäure als normale Additionsprodukte liefert, so suchte ich doch nach einem Lösungsmittel, welches gestattet, diese Addition bei Abwesenheit von Wasser auszuführen, und es gelang mir ebenso wenig wie Wislicenus, ein solches Mittel aufzufinden. Aber auch hier hat mir eine Angabe von Bandrowski[1]) geholfen, denn er giebt

[1]) Ber. 15, 2694.

an, dass acetylendicarbonsaures Methyl sich mit Brom entfärbt, allerdings ohne zu erwähnen, ob Bromwasserstoff dabei entsteht oder nicht.

Zu meinen Versuchen habe ich den Aethyläther angewandt, welchen ich am vortheilhaftesten nach folgender Vorschrift darstellte. 20 Grm. wasserfreie Säure wurden in 60 Grm. absolutem Alkohol gelöst und 3 Grm. Schwefelsäure zu der Lösung gefügt. Das Gemisch wurde etwa 3 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt, alsdann die Hälfte des Alkohols im Vacuum abdestillirt, und der Rückstand mit Wasser versetzt, wobei sich der Haupttheil des gebildeten Aethers ausschied. Man extrahirt das Gemisch mit Aether, trocknet den Auszug über Natriumsulfat und fractionirt, nach Verjagen des Lösungsmittels im Vacuum, unter Anwendung einer kurzen Hempel'schen Säule. Der zwischen 115°—125° unter 20 Mm. Druck siedende Antheil wird nun mehrmals im Vacuum fractionirt, bis man ein ganz constant siedendes Produkt erhält. Die Ausbeute ist schlecht, nicht über 40% an reinem Aether, da ganz bedeutende Mengen von beträchtlich höher siedenden, theilweise in Natriumcarbonat löslichen Substanzen, sich gleichzeitig bilden. Die Analyse gab folgendes Resultat:

0,2518 Grm. Substanz gaben 0,5228 Grm. CO_2 und 0,1453 Grm. H_2O.

Berechnet für $\begin{matrix}\ddot{C}-COOC_2H_5\\ |\\ \ddot{C}-COOC_2H_5\end{matrix}$:		Gefunden:
C	56,47	56,61 %
H	5,88	5,97 %.

Dieser Aether bildet eine farblose Flüssigkeit, die bei gewöhnlichem Druck unter Zersetzung siedet, aber im Vacuum ganz unzersetzt bei 120°—121° (20 Mm. Druck, Metallbad 150°) destillirt werden kann, und einen höchst penetranten, zu Thränen reizenden Geruch besitzt.

Mit Brom zusammengebracht, findet bei gutem Licht augenblicklich eine Entfärbung statt. Um das Verhalten von Brom zu diesem Aether zu untersuchen, wurde eine mehr oder weniger verdünnte Lösung von dem Aether in reinem Tetrachlorkohlenstoff auf −17° abgekühlt, das Gefäss in starkes Sonnenlicht gestellt, und die entsprechende Menge Brom, ebenfalls in

Tetrachlorkohlenstoff gelöst, nun portionsweise zugesetzt.[1]) Eine Entfärbung fand fast sofort statt, und meistentheils war alles Brom nach kurzer Zeit verschwunden. Diese Addition ist eine der glattesten, welche die organische Chemie aufzuweisen hat, indem bei gut geleiteten Versuchen

[1]) Tetrachlorkohlenstoff ist eines der vorzüglichsten Lösungsmittel für Halogenaddition, namentlich bei quantitativen Versuchen und zur Anwendung eines bestimmten Gewichtes Chlor. Eine solche Chlorlösung ist in den vorliegenden Untersuchungen vielfach angewandt worden, und hat den Vortheil vor der von Grimaux (Ber. 5, 222) empfohlenen Lösung von Chlor in Chloroform, dass selbst im Sonnenlicht keine Salzsäure aus dem Lösungsmittel gebildet werden kann, wodurch sie gerade zu quantitativen und alloisomerischen Versuchen über Chloradditionen sich besonders eignet, und dass man dieselbe beliebig lange aufbewahren kann. Der jetzt sehr billig im Handel vorkommende Tetrachlorkohlenstoff enthält fast nur Schwefelkohlenstoff als Verunreinigung, den man aber nicht durch Destillation entfernen kann, leicht aber durch Ausschütteln mit alkoholischem Natron. Wenn es darauf ankommt, ein ganz reines Präparat zu haben, so kann man dem gereinigten Tetrachlorkohlenstoff etwas Chlor zusetzen, und die Lösung dem Sonnenlicht aussetzen. Nach dem Extrahiren mit Natron, Trocknen und Fractioniren erhält man ein reines Produkt, welches man bei 0° mit scharf getrocknetem Chlor sättigt, wobei etwa 25 % Chlor aufgenommen werden. Die Lösung pflege ich in grossen Wurtz'schen Birnen, welche in Ber. 2, 55 beschrieben sind, zugeschmolzen aufzubewahren und beim Gebrauche die Lösung zu etwa 10 % mit Tetrachlorkohlenstoff zu verdünnen. Zur Titrestellung wird die Lösung in eine mit Glasstöpsel und mit einer äusseren Hülse, durch die man kaltes Wasser laufen lässt, versehene Geissler'sche Bürette gebracht, eine gemessene Quantität der Lösung zu überschüssiger Jodkaliumlösung gesetzt und das Jod titrirt. Die 10procent. Lösung kann man in einer Flasche mit Glasstöpsel fast unverändert aufbewahren, und man hat in diesem Reagens ein Mittel, Chlor mit derselben Leichtigkeit zu handhaben, als man bisher mit Brom gearbeitet hat. Ich bemerke, dass, wie unten mit Pyrocinchonanhydrid, auch das Verhalten von Chlor gegen andere, dem Brom gegenüber passive Substanzen, wie die Anhydride der Xeron- und Tetrahydrophtalsäure, und gegen Derivate von Tri- und Tetramethylencarbonsäure untersucht wird. Auch sind Versuche über den Gebrauch des Reagens zum Chloriren von Fettkörpern durch Substitution im Gange, und die Resultate zeigen schon, dass es dazu sehr brauchbar ist. Es wird besonders zu ermitteln sein, in wie weit Chlor und Brom in ihrer Einwirkung auf Fettkörper in Betreff der eingenommenen Stellung sich verschieden zeigen. Auf die Aether der sogenannten Tri- und Tetramethylendicarbonsäure wirkt das Reagens im Sonnenlicht momentan ein, wobei, wie es scheint, gleichzeitig Addition und Substitution stattfindet, und ich werde in einer besonderen Arbeit auf diesen Gegenstand zurückkommen.

nur Spuren von Bromwasserstoff gebildet werden. Die Bildung einer mehr oder weniger kleinen Menge Bromwasserstoff ist eine Begleiterscheinung jeder Bromaddition, und scheint fast die Rolle eines Vermittlers bei der Addition zu spielen, indem man vor oder gleichzeitig mit dem Eintritt der Reaction stets die Erzeugung einer Spur desselben bemerken kann, die beim Fortgang des Processes in manchen Reactionen nicht wesentlich vermehrt wird, sogar manchmal fast gänzlich, wohl durch eine Addition, verschwindet. Auf Grund zahlreicher Erfahrungen auf diesem Gebiet, muss ich der von Wislicenus[1]) geäusserten Vermuthung, dass es die Bromwasserstoffbildung ist, welche die „directe Addition von Brom zu Acetylendicarbonsäure verhindert", entschieden entgegentreten. Eine Addition im vorliegenden Fall findet auch im schlechten Licht statt, aber die Zeitdauer derselben ist bedeutend länger, und es bildet sich stets mehr Bromwasserstoff, als wenn man in gutem Licht arbeitet.

Versuch I. 3 Grm. reiner Aether wurden in 20 Grm. Tetrachlorkohlenstoff gelöst, die Lösung auf -15^{0} abgekühlt, und die ebenfalls abgekühlte Lösung der theoretischen Menge Brom in 10 Grm. Tetrachlorkohlenstoff in 4 Portionen zugefügt, indem das Gefäss in hellem Sonnenlicht stand; die folgenden Portionen wurden erst nach Entfärbung der Lösung zugesetzt. Man bemerkt in diesem Fall, wie bei fast allen Additionsversuchen, dass die Entfärbung der ersten und letzten Portionen mehr Zeit in Anspruch nimmt, als die der zwischenliegenden, und gleichzeitig beobachtet man mit dem Anfang der Addition, oder vielleicht vorher, das Auftreten einer schwachen weissen Wolke über der Flüssigkeit, die aber bald verschwindet, und nicht wieder während des Processes bemerkt wurde. Beim Oeffnen der Flasche war kein Bromwasserstoff bemerkbar, nur beim Herausgiessen liessen sich geringe Spuren nachweisen. Die Flüssigkeit wurde in 20 Minuten entfärbt; hierauf wurde das Lösungsmittel im Vacuum zuerst bei gewöhnlicher Temperatur möglichst abdestillirt, dann 10 Minuten lang auf 45^{0} erhitzt, und der Inhalt des Kolbens mittelst Aether in

[1]) Ann. Chem. 246, 88.

eine gewogene Krystallisirschale gebracht, die ins Vacuum gestellt wurde. Nach einiger Zeit begannen grosse Krystalle sich auszuscheiden, und als nach mehrtägigem Stehen im Vacuum dieselben nicht zunahmen, wurde die in ihrem Gewicht constante Masse unter starkem Druck filtrirt, und die Krystalle mit 4 Ccm. auf -15° abgekühltem Petroleumäther ausgewaschen. Die Krystalle und das Filtrat wurden im Vacuum getrocknet, bis keine Gewichtsabnahme mehr eintrat, und obwohl das Filtrat anscheinend homogen war, da sich daraus nach zwei Wochen keine Krystalle mehr abschieden, war dies keineswegs der Fall, denn aus einer kleinen Probe hatten sich nach zweimonatlichem Stehen noch einige Krystalle angesetzt. Die Krystalle bestehen aus Dibromfumarsäureäther, wie weiter unten durch die directe Synthese, sowie Ueberführung in die entsprechende Säure bewiesen wird. Um die Natur der öligen Flüssigkeit zu ermitteln, wurde ein Theil derselben mit einer hinreichenden Menge 20 procent. Alkohol, welcher 10% KOH enthielt, durch längeres Stehen in der Kälte verseift, die Lösung im Vacuum zur Trockne eingedampft, und nach Aufnahme mit Wasser und Ansäuern mit Aether extrahirt. Nach Abdunsten des Aethers und Trocknen im Vacuum bis zum constanten Gewicht, blieb eine feste krystallinische Masse zurück, deren zwischen weiten Grenzen liegender Schmelzpunkt schon die Anwesenheit eines Gemisches anzeigte. Eine gewogene Menge wurde in 10 Thln. Wasser gelöst und, wie oben beschrieben ist, mit Bleiacetatlösung gefällt, wobei ein reichlicher, ganz homogener Niederschlag von dem dibrommaleïnsauren Salz sich absetzte. Im Filtrat konnte durch Zersetzen mittelst Schwefelwasserstoff und Ausziehen mit Aether die Gegenwart von Dibromfumarsäure nachgewiesen werden.

Versuch II. Gleichzeitig mit Versuch I angestellt und aufgearbeitet. Um zu erfahren, ob die Spuren von Bromwasserstoff einen Einfluss auf das Resultat ausüben, wurden bei diesem Versuch auf 3 Grm. Aether 100 Grm. Tetrachlorkohlenstoff angewandt, und das Brom mit 20 Grm. Lösungsmittel verdünnt. Die bei Versuch I angeführten Erscheinungen wiederholten sich bei diesem Versuch.

Versuch III. Vereinzelter Versuch mit 3 Grm. Aether in 120 Grm. Tetrachlorkohlenstoff, ebenfalls unter Abkühlung im Sonnenlicht ausgeführt. Auch hier wurden die gleichen Beobachtungen gemacht.[1])

Tabelle.

Versuche	Gewicht des Aether-gemisches	Fester Theil	Flüss. Theil	Gehalt des flüss. Thls. an Dibrom-maleïn-säure	Dibrom-maleïn-äther gebildet bei d. Reaction	Gebildeter Dibrom-fumar-säureäther
	Grm.	Grm.	Grm.	Proc.	Proc.	Proc.
Theorie	5,82	—	—	—	—	—
I.	5,6705	3,1819	2,430	58,88	25,1	74,9
II.	5,716	3,093	2,563	57,38	25,7	74,3
III.	5,746	3,120	2,702	57,72	27,1	72,9

Versuch I. 0,194 Grm. des bei 100° getrockneten Niederschlags von dibrommaleïnsaurem Blei gaben 0,1502 Grm. AgBr.

Versuch II. 0,2003 Grm. des bei 100° getrockneten Niederschlags von dibrommaleïnsaurem Blei gaben 0,1556 Grm. AgBr.

Versuch III. 0,2068 Grm. des bei 100° getrockneten Niederschlags von dibrommaleïnsaurem Blei gaben 0,1602 Grm. AgBr.

	Berechnet für $\begin{matrix}\dot{C}Br-COO\\ \vert \\ \dot{C}Br-COO\end{matrix}\!\!>Pb$:	Gefunden: I.	II.	III.
Br	33,33	32,94	33,05	32,96 %.

Durch Vergleichung dieser analytischen Resultate mit den bei der Addition von Brom zu Acetylendicarbonsäure erhaltenen, ersieht man, dass unter Anwendung des Aethers jedenfalls eine glattere Reaction stattfindet, indem schwerlich mehr als Spuren von Monobromsäuren gebildet werden.

Die oben erwähnten Krystalle schmolzen roh bei 62° bis 65°, und nach zweimaliger Krystallisation aus Ligroin bei 67°—68°. Sie bilden sehr grosse, farblose, glänzende Prismen mit schräg abgeschnittenen Endflächen, die in Wasser unlös-

[1]) Ich möchte hervorheben, dass zum Gelingen dieser Versuche ein sehr sorgfältig gereinigter Aether nothwendig zu sein scheint, denn als ich den Versuch mit einer weniger reinen Verbindung wiederholen wollte, schieden sich nach der Addition nur einige Krystalle ab. Es wurde aber durch Verseifung und Fällen der entstandenen Säure gezeigt, dass auch hier Dibrommaleïn- und Dibromfumarsäureäther gebildet waren.

lich sind, leicht von Chloroform, Benzol und Aceton in der Kälte aufgenommen werden; in kaltem Ligroin sind sie nur wenig, in heissem viel leichter löslich. Die nicht umkrystallisirten Substanz gab in der Kälte mit verdünntem alkoholischen Kali zerlegt, eine bei 213°—214° schmelzende Säure, die einmal umkrystallisirt bei 222°—224° schmolz; sie war Dibromfumarsäure. Eine Brombestimmung des Aethers gab folgendes Resultat:

0,1729 Grm. Substanz gaben 0,1980 Grm. AgBr.

	$\dot{C}Br—COOC_2H_5$		
Berechnet für	|	:	Gefunden:
	$\dot{C}Br—COOC_2H_5$		
Br	48,47		48,73 %.

Dieser Aether wurde auch synthetisch aus reiner Dibromfumarsäure dargestellt. Das im Vacuum scharf getrocknete Silbersalz derselben wurde 8 Stunden lang mit einem Ueberschuss von Aethyljodid im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt[1]), und das Produkt mit Aether ausgezogen. Nach Abdunsten des Aethers hinterblieb ein bald erstarrendes Oel, das durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Ligroin grosse, farblose, bei 67°—68° schmelzende Prismen lieferte, die in jeder Beziehung identisch mit den oben beschriebenen waren.

0,1556 Grm. Aether gaben 0,178 Grm. AgBr.

	$\dot{C}Br—COOC_2H_5$		
Berechnet für	|	:	Gefunden:
	$\dot{C}Br—COOC_2H_5$		
Br	48,47		48,67 %.

Auch der Dibrommaleïnsäureäther wurde in ganz ähnlicher Weise aus dessen Silbersalz[2]) dargestellt und bildet ein farbloses, bei 162°—164° unter 20° Mm. Druck siedendes Oel.

0,164 Grm. Oel gaben 0,1699 Grm. AgBr.

	$\dot{C}Br—COOC_2H_5$		
Berechnet für	|	:	Gefunden:
	$\dot{C}Br—COOC_2H_5$		
Br	48,47		48,25 %.

[1]) Die Einwirkung geht auch langsam in der Kälte vor sich.

[2]) Ich möchte davor warnen, die im Vacuum getrockneten Silbersalze der Dibromfumar- oder Dibrommaleïnsäure ohne Vorsichtsmassregeln zu zerdrücken. Als ich das letztere Salz mit einem Glasstab pulverisiren wollte, explodirte es mit einem starken Knall, und die Krystallisirschale wurde zertrümmert.

Anschliessend an diese Versuche wurde versucht, Acetylendicarbonsäureäther wieder mittelst Zink aus dem Dibromfumarsäureäther zurückzugewinnen. Bekanntlich hatte Wislicenus angenommen, dass nur diejenige Configuration einer $\alpha\beta$-Dihalogenverbindung Halogen an Zink abgiebt, unter Bildung einer ungesättigten Verbindung, in der die Halogene in „plansymmetrischer" Stellung stehen. Nachdem aber in der ersten Mittheilung[1]) nachgewiesen wurde, dass Allodibrombernstein- und Citradibrombrenzweinsäureäther bei 25° glatt in Fumar-, resp. Mesakonsäureäther übergehen, ist eine solche Ansicht unmöglich, und die von Wislicenus und seinen Schülern auf Grund dieser Annahme ausgeführten Untersuchungen haben ihre Beweiskraft verloren. Bei dem Dibromfumarsäureäther liegen, nach der van't Hoff'schen Hypothese, die Verhältnisse noch ungünstiger für die Halogenentziehung; denn nicht allein sind die Bromatome nicht „plansymmetrisch" gestellt, sondern selbst bei Wegnahme derselben bleibt eine ungesättigte Configuration:

$$\begin{matrix} Br-C-COOC_2H_5 \\ \| \\ C_2H_5OOC-C-Br \end{matrix} + Zn = \begin{matrix} -C-COOC_2H_5 \\ \| \\ C_2H_5OOC- \end{matrix} + ZnBr_2,$$

welche nach „stereochemischer" Anschauung sich nicht drehen kann; und doch kann man sehr leicht und glatt Acetylendicarbonsäureäther aus Dibromfumarsäureäther zurückgewinnen.

Erwärmt man eine feuchte, ätherische Lösung von dem bei 67°—68° schmelzenden Dibromäther mit blanken Zinkspähnen, so ist schon nach kurzer Zeit die Bildung von Acetylendicarbonsäureäther durch dessen penetranten Geruch zu erkennen, es wird aber unter diesen Bedingungen nur sehr wenig des Aethers zersetzt, und der Versuch wurde daher im geschlossenen Rohr ausgeführt. Nachdem das Rohr 15—20 Stunden lang zwischen 60°—70° erhitzt wurde, war die Halogenentziehung vollendet. Die Flüssigkeit wurde von dem überschüssigen Zink abgegossen, dieses mit Aether nachgewaschen, und das Lösungsmittel verjagt. Es hinterblieb eine dicke, gelbliche Flüssigkeit, die, wie bei allen ähnlichen Versuchen, aus einem Gemisch von Zinkbromid und dem halogenfreien Aether bestand. Man kann entweder mit viel Wasser aufnehmen oder

[1]) Michael u. Schulthess, dies. Journ. [2] **43**, 590.

besser das Gemisch mit Dampf behandeln, wobei der gebildete Aether übergeht, und das Destillat mit Aether extrahiren. Schon der äusserst penetrante Geruch zeigte die Gegenwart desselben an, und beim Fractioniren im Vacuum ging fast alles bei 120°—122° unter 20 Mm. Druck über; es wurde eine sehr gute Ausbeute von einem ganz halogenfreien Produkt erzielt. Eine Verbrennung bestätigte die Bildung von Acetylendicarbonsäureäther.

0,1541 Grm. Oel gaben 0,3180 Grm. CO_2 und 0,0846 Grm. H_2O.

	Berechnet für $\overset{\cdot\cdot}{C}-COOC_2H_5$ / $\overset{\cdot\cdot}{C}-COOC_2H_5$:	Gefunden:
C	56,47	56,23 %
H	5,88	6,09 „.

Obwohl die folgenden Versuche nicht im Zusammenhang mit den oben beschriebenen stehen, so erlaube ich mir doch, dieselben an dieser Stelle mitzutheilen.

J. Wislicenus[1]) hat auch die Bildung von mehr oder weniger der einen oder der anderen alloisomerischen Verbindungen mit seiner Hypothese von der bevorzugten Configuration erklären wollen, indem die relative Anzahl der weniger bevorzugten Configurationen in der Wärme zunehmen sollen und die aus diesen Configurationen hervorgehenden Verbindungen unter diesen Bedingungen daher in grösserem Verhältniss gebildet werden müssen. Eine experimentelle Untersuchung[2]) über die Zersetzung von Aepfelsäure bei verschiedenen Temperaturen ergab Resultate, die in voller Uebereinstimmung mit seiner Hypothese sein sollen, indem die Menge der aus der weniger begünstigten Configuration entstehenden Maleïnsäure mit dem Hitzegrade zunahm, ohne dass dieselbe den halben Betrag des Reactionsproduktes ausmachte.

Die Untersuchung ist indessen eher ein Beispiel dafür, dass man durch die Nichtberücksichtigung von wohlbekannten Thatsachen grosse Fehler begehen kann, als eine Bestätigung der Wislicenus'schen positiv-negativen Hypothese.

---

[1]) Räuml. Anord. S. 16.

[2]) Ann. Chem. 246, 91.

Wislicenus erhitzte gewogene Mengen Aepfelsäure mehrere Stunden lang in Retorten bei verschiedenen Temperaturen und trennte darauf die gebildeten Fumar- und Maleïnsäure durch Behandeln mit Wasser. Er citirt die classische Untersuchung von Pelouze als Beweis, dass unsere Kenntniss des Vorgangs schon im Allgemeinen seiner Hypothese entspricht, indessen findet sich eine Beobachtung in dieser Arbeit, aus welcher die Ungenauigkeit der Wislicenus'schen Untersuchungsweise klar hervorgeht. Pelouze giebt an, dass: „Wenn man die Maleïnsäure, anstatt sie auf 160° zu erhitzen, einige Grade über ihren Schmelzpunkt flüssig erhält, man sie nach und nach in Paramaleïnsäure übergehen sieht, und da diese noch bei 200° fest ist, so lässt sich das Gefäss, worin sie enthalten ist, bis zu dieser Temperatur und noch weiter erhitzen, ohne dass die neuen Krystalle verschwinden".[1]) Es ist offenbar, dass man, nach dieser Beobachtung, durch mehrstündiges Erhitzen von Aepfelsäure bei verschiedenen Temperaturen aus den Reactionsprodukten keinen Schluss auf die relativen Verhältnisse der Configurationen der Aepfelsäure machen darf, denn die Menge der zuerst gebildeten Maleïnsäure, die beim weiteren Erhitzen in Fumarsäure übergeht, kann nicht aus solchen Versuchen ermittelt werden; auch dürften die Umlagerungsverhältnisse von Maleïn- und Fumarsäure in der gleichen Zeit wohl von dem Hitzegrad abhängen. Um die relativen Mengen der entstehenden Säuren zu ermitteln, müsste die Maleïnsäure sofort der weiteren Einwirkung der Wärme und des Wassers entzogen werden, was wohl experimentell nicht ausführbar ist. Man nähert sich diesem Zustand beim Erhitzen der Aepfelsäure im luftleeren Raum bei Temperaturen, wo dieselbe und das wahrscheinlich ebenfalls entstandene Anhydrid derselben sich verflüchtigen, und das gebildete Wasser auch möglichst schnell entfernt wird. Es wurden nun einige Versuche durch Erhitzen von trockner Aepfelsäure bei 180°—190° und 200°—205° im Vacuum angestellt, wobei man bemerkte, dass die Zersetzung schon nach kaum dreistündigem Erhitzen vollendet ist. Der grösste Theil der Maleïnsäure und ihres Anhydrids befand sich in der Vorlage, und die

[1]) Ann. Chem. 11, 266.

Säuren wurden mittelst Wasser, nach der Vorschrift von Wislicenus, getrennt. Dieser Forscher fand unter den Bedingungen seiner Versuche, dass auf 100 Thle. Fumarsäure bei 180° —190° etwa 9—10 Thle. Maleïnsäure gebildet werden, während bei 200°—205° etwa 12 Thle. der letzten Säure entstehen. Wie gross nun die Fehler sind, die Wislicenus durch Uebersehen der weiteren Einwirkung der Wärme und des Wassers auf die gebildete Maleïnsäure begangen hat, kann man daraus ersehen, dass im Vacuum, bei 180°—190°, auf 100 Thle. Fumarsäure 27 Thle. Maleïnsäure gebildet werden und bei 200°—205° ist dieses Verhältniss sogar 100 Thle. der ersten zu 52 Thln. der letzten Säure.[1]) Es wurden diese Versuche nur deshalb hervorgehoben, um zu zeigen, welche Fehler man bei solchen „geometrisch"-chemischen Untersuchungen begehen kann; es scheint mir sehr gewagt, irgend welchen Schluss aus dem Zerfallen der Aepfelsäure zu ziehen.[2])

2. Ueber die Einwirkung von Natriumäthylat auf Dibrombernsteinsäureäther;

von

A. Michael und C. C. Maisch.

In der Literatur existiren Angaben über einen Acetylendicarbonsäureäthyläther, welcher in den angeführten Eigenschaften gänzlich von dem oben beschriebenen Körper abwich, und da eine Isomerie in diesem Fall von dem grössten theoretischen Interesse wäre, so haben wir die von G. Pim[3]) nach oben angegebener Reaction angeblich erhaltene Verbindung darzustellen versucht. Es liess sich aber nicht verkennen, dass einige der Angaben von Herrn Pim sehr zweifelhaft

[1]) Es sollte untersucht werden, ob die Fumarsäure im Vacuum bei niedriger Temperatur leichter in Maleïnsäureanhydrid übergeht als unter gewöhnlichem Druck, obwohl es nicht wahrscheinlich ist, dass dieser Umstand einen erheblichen Einfluss auf obige Resultate ausgeübt hat.

[2]) Eine weitere Verfolgung dieses Gegenstandes schien mir unnöthig, da aus der unten mitgetheilten Untersuchung der Zersetzung von Citramalsäure unzweideutig hervorgeht, dass die Wislicenus'schen Annahmen unrichtig sind.

[3]) Monatsh. 9, 446.

erschienen; z. B. beschrieb er den auf analoge Weise erhaltenen Acetylendicarbonsäuremethyläther als eine bei 130° unter 15 Mm. Druck siedende Flüssigkeit, ohne, wie es scheint, zu wissen, dass diese Verbindung schon von Bandrowski[1]) aus der Säure dargestellt und als bei 195°—198° siedend gefunden worden war, welche Angaben demnach sehr bedeutende Differenzen in den Siedepunkten zeigen. Indessen die Pim'schen Verbindungen waren eingehend untersucht; es wurde z. B. zu dem Aethyläther Brom addirt, und, entsprechend der Ansicht von J. Wislicenus, dabei Dibrommaleïnsäureäther, durch Verseifung dieser Verbindung auch die entsprechende Säure gewonnen; und weiter durch Einwirkung von Natriummalonsäureäther ein unrichtig benannter „Dimalonylmaleïnsäurehexaäthyläther", durch dessen Zersetzungsprodukte die angenommene Constitution bestätigt wurde, so dass man kaum berechtigt war, diese Angaben zu bezweifeln.

Es wurden 20 Grm. des bei 58° schmelzenden Dibrombernsteinsäureäthyläthers im gleichen Gewicht absolutem Alkohol gelöst, und eine Lösung von 2,7 Grm. Natrium in 33 Grm. absolutem Alkohol langsam zugefügt. Es fand sogleich eine Reaction unter Bildung von Bromnatrium statt, und nach längerem Stehen wurde die noch etwas alkalische Lösung auf dem Wasserbade eingedampft, wobei die zuerst gelbliche Lösung eine bläuliche Farbe annahm. Der Rückstand wurde mit Wasser behandelt, und das gebildete Oel durch Ausschütteln mit Aether der noch bläulichen Flüssigkeit entzogen. Durch mehrmalige Destillation im Vacuum gewannen wir eine zwischen 148°—150° bei 20 Mm. Druck siedende Flüssigkeit, die aber noch bromhaltig war, und es gelang uns nicht, das Halogen durch weiteres Fractioniren zu entfernen.

Wir versuchten nun ein bromfreies Präparat zu gewinnen, indem wir mit 37 Grm. des Dibromäthers eine Lösung von 5,5 Grm. Natrium (0,5 Grm. mehr als die theoretische Menge für zwei Atome Natrium), in Alkohol gelöst, vermischten, die nach 24 Stunden noch alkalisch reagirende Flüssigkeit mit Kohlensäureanhydrid abstumpften, und die Flüssigkeit dann wie oben weiter verarbeiteten. Wir gewannen in diesem Fall etwa

[1]) Ber. 15, 2694.

15 Grm. der bei 148°—150° siedenden Flüssigkeit, die sich aber auch als halogenhaltig erwies, obwohl das Verfahren ganz das gleiche war, wie Pim seine reine Verbindung, mit der Ausnahme des geringen Ueberschusses von Natrium, erhalten hat. Um das Halogen aus unserem Produkt zu entfernen, lösten wir die zwischen 148°—150° siedenden Proben abermals in Alkohol, setzten dazu eine alkoholische Lösung von 1 Grm. Natrium und behandelten, nach mehrtägigem Stehen, die noch alkalisch reagirende Flüssigkeit ebenso, wie bei dem zweiten Versuch beschrieben worden ist. Durch Fractioniren des gewonnenen Produkts gewannen wir ein farbloses, dickliches Oel, das bei 149°—149,5° unter 20 Mm. Druck (Metallbad 180°) siedete, also nicht allein höher als das wahre Acetylendicarbonäther siedete, sondern den penetranten Geruch desselben gar nicht besass. Es war dies aber das vermeintliche Acetylenderivat von Pim, da dieser Chemiker den Siedepunkt seines Produkts zu 145° bis 148° unter 15 Mm. Druck angab. Die Verbrennungen unserer Verbindungen ergaben folgende Resultate:

I. 0,2218 Grm. gaben 0,450 Grm. CO_2 und 0,1686 Grm. H_2O.
II. 0,1864 Grm. gaben 0,3781 Grm. CO_2 und 0,1429 Grm. H_2O.

	Berechnet für		Gefunden:	
	$\ddot{C}-COOC_2H_5$: $\dot{C}-COOC_2H_5$	$CHOC_2H_5-COOC_2H_5$: $CHOC_2H_5-COOC_2H_5$	I.	II.
C	56,47	54,96	55,32	55,29 %
H	5,88	8,39	8,45	8,52 „ .

Es unterliegt somit keinem Zweifel, dass durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Dibrombernsteinsäureäther ein Diäthoxylbernsteinsäureäther gebildet wird. Man könnte vielleicht vermuthen, dass in den niedriger siedenden Fractionen des Reactionsprodukts etwas Acetylendicarbonäther enthalten wäre, aber das Rohprodukt fing unter 20 Mm. Druck erst bei 143° an zu sieden, und besass übrigens nicht den charakteristisch penetranten Geruch des Acetylenderivats, der sich bemerkbar machte, als wir nur eine Spur desselben dem obigen Rohprodukte zusetzten. Nach diesen Resultaten schien es uns kaum nöthig, die Arbeit von Pim weiter zu verfolgen. Wie dieser Chemiker mit einem Diäthoxylbernsteinsäureäther die Reactionen eines acetylendicarbonsauren Aethyls erhalten hat, können wir nicht erklären.

3. Ueber die Crotonsäuren und Derivate derselben;

von

A. Michael und O. Schulthess.

Zur Darstellung der flüssigen Crotonsäure.

Um die rohe Säure zu bereiten, haben wir im Wesentlichen das Verfahren von Geuther[1]) verfolgt, dabei aber auch mehrere Abänderungen vorgenommen, die im Laufe unserer Versuche vortheilhaft erschienen. Die wesentlichste Verbesserung liegt in der Mässigung der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Acetessigäther durch Verdünnung mit trockenem Benzol. Wir lassen hier den Gang unserer Bereitungsweise folgen:

In Kolben von etwa einem halben Liter Inhalt wurden je 300 Grm. Phosphorpentachlorid gebracht und mit 100 Grm. Benzol überschichtet; sodann in der Zeit von ca. 5 Stunden je 100 Grm. Acetessigäther zufliessen gelassen, unter Kühlung mit kaltem Wasser und öfterem Umschütteln.

Ist aller Acetessigäther zugefügt, so wird am Besten aus dem Wasser gehoben und vorerst bei Zimmertemperatur einige Stunden stehen gelassen, indem von Zeit zu Zeit durch gutes Mischen die Lösung des Chlorids beschleunigt wird. Diese wird vollendet durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade bis auf etwa 50°, dann wird erkalten gelassen, und die rothbraune klare Flüssigkeit vorsichtig in das doppelte Volum Wasser gegossen. Sind durch wiederholte starke Bewegung der Flüssigkeit alle Chloride zersetzt worden, so wird die Benzollösung abgehoben. Die sehr stark saure wässerige Lösung kann man entweder direct destilliren oder besser fünf bis sechs Mal in der Wärme mit Benzol tüchtig ausschütteln. Die vereinigten Benzolauszüge werden abdestillirt unter Anwendung einer Colonne, oder unter wiederholter Destillation des übergegangenen Benzols, da sich nicht unbeträchtliche Mengen der chlorirten Aether mit den Benzoldämpfen verflüchtigen. In die so gewonnenen, noch sehr unreinen Produkte wird nun Wasserdampf geleitet, bis das Uebergehende beim Abkühlen nichts mehr ausscheidet.

[1]) Z. Chem. 1871, 242.

Der Kolbenrückstand, heiss filtrirt, scheidet nach dem Erkalten, neben einer immer entstehenden öligen Säure, die grösste Menge der β-Chlorcrotonsäure in Nadeln aus, die, wenn mit Thierkohle gekocht und nachher aus Ligroïn krystallisirt, vollkommen farblos erhalten werden (Schm. 94°). Die gewonnene flüssige Säure besteht ebenfalls grösstentheils aus der gleichen β-Chlorcrotonsäure, indem wir durch Destillation im Vacuum diese von den beigemengten, die Krystallisation verhindernden Harzen trennen konnten.

Im Destillate wurde durch Natriumcarbonat die β-Chlorallocrotonsäure von dem Gemische der chlorcrotonsauren Aether getrennt, und von neuem der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, wodurch sie in blendend weissen, bei 60° schmelzenden Nadeln erhalten wird. Eine nochmalige Destillation mit Wasser und zweifache Krystallisation aus Ligroïn erhöhten den Schmelzpunkt der Säure auf 61°, wo er vollständig constant verblieb.

Das Natriumsalz dieser β-Chlorallocrotonsäure wurde in nahezu gesättigter Lösung mit Natriumamalgam nach den Angaben von Geuther behandelt, bis eine untersuchte Probe bei weiterer Reduction kein Chlor mehr abgab.

Aus der angesäuerten Reduktionsmasse wurde durch Aether die flüssige Crotonsäure entzogen. Da Hemilian nachgewiesen hat, dass Allocrotonsäure beim Erwärmen sich theilweise in feste Crotonsäure umsetzt, so haben wir eine Reinigung durch Destillation im Vacuum zu erreichen gehofft, wie dies zuerst von Michael und Freer[1]) und in letzter Zeit auch von Fittig und Koch[2]) versucht worden ist. Nach zweimaliger Rectifikation, unter Anwendung einer kurzen Hempel'schen Säule, ging die Hauptmenge unter 22 Mm. Druck zwischen 80° und 82° über, abweichend von der Angabe Fittig's und Koch's, die den Siedepunkt unter 23 Mm. Druck zu 75°—76° bestimmten. Im Destillationskolben fanden wir stets etwas feste Säure, selbst nach dreimaligem Fractioniren; merkwürdigerweise schmolz aber dieser Rückstand schon nach einmaliger Krystallisation aus Ligroïn bei 80°—82°, also fast

[1]) Dies. Journ. [2] 40, 96.
[2]) Ann. Chem. 268, 15.

10° höher als reine Crotonsäure, auf welchen Umstand wir weiter unten zurückkommen werden.

Addition von Chlor und Brom zu Allocrotonsäure.

Die so gewonnene, wasserklare Allocrotonsäure haben wir zu einigen Additionsversuchen mit Chlor und dann auch mit Brom benutzt, gelangten aber fast durchweg zu Resultaten, die mit den Angaben von J. Wislicenus[1]) über die Chloraddition und Wislicenus und Langbein[2]) über die Bromaddition ganz unvereinbar sind. Wislicenus, welcher eine möglichst reine flüssige Isocrotonsäure anzuwenden glaubte, die bei 168°—174° destilliert, fand, dass eine solche Säure, in Schwefelkohlenstoff gelöst, Chlor leicht addirte unter Bildung eines schweren Oeles als Hauptprodukt und wenig fester $\alpha\beta$-Dichlorbuttersäure, deren Bildung er der Gegenwart von fester Crotonsäure in seiner Isocrotonsäure zuschrieb. Die flüssige Säure wurde für fast reine Allo-$\alpha\beta$-Dichlorbuttersäure („Isocrotonsäuredichlorür") gehalten, eine Ansicht, die durch überwiegende Bildung der α-Chlorcrotonsäure bei der Zersetzung mit Aetznatron, bestätigt wurde.[3]) Ganz analoge Resultate gewannen Wislicenus und Langbein mit Brom, indem eine flüssige Allo-$\alpha\beta$-Dibrombuttersäure neben „einigen Krystallen" von der festen bei 87° schmelzenden Säure entstehen, und die flüssige Säure lieferte bei der Zersetzung mit Natron grösstentheils die α-Bromcrotonsäure. Da unser Präparat jedenfalls viel reiner war, als das von Wislicenus benutzte, so hätte man wohl die Bildung noch geringerer Mengen von festem Additionsprodukt erwarten sollen.

Für die Versuche mit Chlor haben wir anfänglich Chloroform als Lösungsmittel verwandt, später aber stets mit Tetrachlorkohlenstoff gearbeitet, wodurch die Bildung von verunreinigenden Nebenprodukten, wie sie bei Anwendung von Schwefelkohlenstoff immer auftreten, möglichst vermieden wird.

4 Grm. Allocrotonsäure wurden in 50 Grm. reinem Chloroform gelöst und, unter Kühlung mit Eis und Kochsalz, im Sonnenlichte ein langsamer Strom trockenen Chlors durchgeleitet. Als die gelbe Färbung nicht mehr verschwand, wurde das

[1]) Ann. Chem. 248, 301. [2]) Das. S. 318. [3]) Das. S. 305.

Einleiten unterbrochen und das von Eis umgebene Gefäss im diffusen Tageslichte mehrere Stunden sich selbst überlassen. Um jede Erwärmung zu vermeiden, destillirten wir das Lösungsmittel unter stark vermindertem Druck ab, und stellten alsdann den farblosen Rückstand über Paraffin in's Vacuum bis zu constantem Gewicht. Nach einem Tage war fast die ganze Masse zu grossen, farblosen Krystallen erstarrt, die mehr als $^5/_6$ des Gesammtgewichtes ausmachen mochten.

Um Aufschluss über die Zusammensetzung dieses directen Additionsproduktes zu gewinnen, haben wir, genau nach der Vorschrift von J. Wislicenus arbeitend, dasselbe mit 10-procent. wässeriger Natronlauge behandelt, unter Beobachtung der besonderen Vorsicht, die Temperatur während der ganzen Zeit unter 10° zu halten. Nach 10stündigem Stehen wurde mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und mit Aether mehrere Male ausgezogen. Die bis zu annähernd constantem Gewicht neben Chlorcalcium getrockneten α-Chlorcrotonsäuren wurden in ihrem zwanzigfachen Gewichte absoluten Alkohols gelöst und gleich darauf mit 10procent. alkoholischer Kalilauge genau neutralisiert. Nach einigen Stunden wurde der gebildete, rein weisse Niederschlag abfiltrirt, mit wenig absolutem Alkohol gewaschen, getrocknet und gewogen. Das eingedampfte Filtrat ergab die Menge des leichter löslichen allo-α-chlorcrotonsauren Kalis:

schwerlösl. α-chlorcrotonsaures Kalium: 1,48 Grm., entsprechend 27,6 %
leichtl. allo-α-chlorcrotonsaures Kalium: 3,88 „ „ 72,4 „.

Ein zweiter Versuch über Addition von Chlor zu Allocrotonsäure, im CCl_4 gelöst, ist unter ganz gleichen Bedingungen ausgeführt worden. Die eine Hälfte des fast festen Produktes wurde aus Ligroïn umkrystallisirt, wobei nach zweimaliger Wiederholung der Operation reine $\alpha\beta$-Dichlorbuttersäure vom Schmelzp. 62° gewonnen wurde; die andere Hälfte haben wir der Destillation im Vacuum unterworfen, wobei eine farblose Flüssigkeit ohne die geringste Zersetzung überging und gleich darauf erstarrte. Durch Lösen in warmem Ligroïn wurden beim langsamen Erkalten sehr schöne Krystalle erhalten, die constant bei 62° bis 63° schmolzen. Die Mutterlauge lieferte beim Eindunsten noch eine beträchtliche Menge von Säure, die zwischen 60° und 62° sich verflüssigte.

Durch Abänderung einzelner Bedingungen bei der Addition suchten wir festzustellen, inwiefern das Verhältniss der gebildeten alloisomeren Dichlorbuttersäuren Schwankungen unterworfen sein kann, und der folgende Versuch wurde so ausgeführt, dass wir zu einer Lösung von Chlor in Tetrachlorkohlenstoff, unter Abkühlung von 10°—15° unter 0°, langsam eine berechnete Menge Allocrotonsäure, in ihrem doppelten Gewichte des gleichen Lösungsmittels, zufügten. Aus den angewandten 4 Grm. Isocrotonsäure wurden 6,93 Grm. des fast festen Additionsproduktes gewonnen, statt 7,3 Grm.

Wie oben beschrieben, mit 10procent. Natronlauge zersetzt, wurden die freien Chlorcrotonsäuren in ihre Kaliumsalze übergeführt, getrennt und gewogen.

α-chlorcrotonsaures Kali wog . . . 2,10 Grm., entsprechend 31,6 %
allo-α-chlorcrotonsaures Kali wog 4,55 „ „ 68,4 „.

Eine Kaliumbestimmung in ersterem Salz ergab aus 0,2206 Grm. Substanz 0,1205 Grm. K_2SO_4.

	Berechnet für $CH_3—CH—CCl—COOK$:	Gefunden:
K	24,61	24,52 %.

Bei allen, auch den später anzuführenden Chloradditionen, konnten wir sehr deutlich den Einfluss des Lichtes bestätigen. An dunklen, regnerischen Tagen blieb die gelbe Farbe der Lösung stundenlang, während im Sonnenlicht oder in gutem Tageslichte schon nach 10 Minuten oft Entfärbung eingetreten war. In zweiter Linie hängt die Schnelligkeit der Addition von der Temperatur ab in dem Sinne, dass starkes Abkühlen den Process etwas verlangsamt. Was die Entstehung von Salzsäure anbelangt, so ist es uns nie gelungen, den Versuch zu Ende zu bringen, ohne beim Oeffnen des Glasstöpsels, wenn auch oft nur sehr schwache, Dämpfe wahrzunehmen; im Allgemeinen war deren Menge um so grösser, je länger die Einwirkung, namentlich bei Versuchen im Dunkeln, dauerte, und je höher die Temperatur am Ende gestiegen war.

Zu den folgenden Versuchen haben wir Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel angewandt; obwohl auch hier stets geringe Menge einer übelriechenden Schwefelverbindung entsteht, überzeugten wir uns an Proben, dass die Addition weit glatter vor sich geht, als mit Chlor, und wir wollten die von Wislicenus angegebenen Bedingungen möglichst innehalten.

3 Grm. flüssige Crotonsäure, in 30 Grm. trockenem Schwefelkohlenstoff gelöst, wurden nach Abkühlung mit Eis und Kochsalz auf einmal mit 5,6 Grm. (Theorie 5,58 Grm.) Brom versetzt. Die Entfärbung findet bei gutem Licht in sehr kurzer Zeit, aber auch, wie wir uns bei anderen Versuchen überzeugten, im Dunkeln nach längerem Stehen, statt. Ueber die Bildung von Bromwasserstoff ist das gleiche zu bemerken, was oben für Chlor gesagt wurde, nur ist im Allgemeinen die Menge der Dämpfe hier geringer.

Nachdem das Lösungsmittel im Vacuum entfernt worden war und der farblose Rückstand während einiger Tage im Vacuum gestanden hatte, stellte er eine vollständig harte, von jeder Spur öliger Substanz freie Masse dar, von 8,4 Grm. statt 8,58 Grm Gewicht; dieselbe wurde nun ebenfalls genau nach der Vorschrift von Wislicenus mit Aetznatron zersetzt. Die durch Aether aus der angesäuerten Lösung gewonnenen Bromcrotonsäuren wogen 5,17 Grm. und wurden im 10fachen Gewichte Alkohol gelöst und sofort mit 10procent. alkoholischer Kalilauge neutralisiert.

Sogleich fiel ein reichlicher Niederschlag des schwerlöslichen Kaliumsalzes der α-Bromcrotonsäure aus. Das Salz der alloisomeren Säure wurde aus dem Filtrate durch Eindampfen gewonnen. Die Mengenverhältnisse sind folgende:

Das Salz der α-Bromcrotonsäure wog . . 3,84 Grm., entsprechend 57 %
„ „ „ allo-α-Bromcrotonsäure wog 2,92 „ „ 43 „.

Ein zweiter und ein dritter Versuch verliefen in ganz gleicher Weise und ergaben an:

	II.	III.
schwerlöslichem α-Bromcrotonat	59,3 %	58,8 %
leichtlöslichem allo-α-Bromcrotonat . . .	40,7 „	41,2 „.

Diesem Ergebnisse zufolge würde bei der Addition von Brom zu Allocrotonsäure auch ein Gemisch von Säuren entstehen, die wir durch Krystallisation zu trennen suchten. Nach mehreren Operationen erhielten wir aus Ligroïn eine Verbindung, die constant bei 59°—60° schmolz und bedeutend löslicher in Ligroïn ist, als die bekannte $\alpha\beta$-Dibrombuttersäure vom Schmelzpunkt 87°.

Eine Brombestimmung ergab folgende Zahlen:

0,1743 Grm. Substanz lieferten 0,2654 Grm. AgBr.

	Berechnet für $CH_3-CHBr-CHBr-COOH$:	Gefunden:
Br	65,04	64,82 %

Es ist uns also nicht gelungen, durch Addition von Chlor und Brom zu Allocrotonsäure die flüssigen Additionsprodukte von Wislicenus darstellen, und nur bei der Chloraddition ist ein Oel in untergeordnetem Masse gebildet worden. Was die Bildung der flüssigen Additionsprodukte betrifft, so sind vielleicht die Angaben von Wislicenus zu erklären, wenn er in Schwefelkohlenstofflösung seine Versuche an einem dunklen Orte vorgenommen hat, wobei, besonders mit Chlor, durch Bildung von Verunreinigungen das Erstarren der Additionsprodukte verhindert wird. Unerklärlich aber sind die von ihm ausgeführten Zersetzungsversuche mit Aetznatron, da er behauptet, dass hauptsächlich α-Halogencrotonsäuren dabei entstehen, während stets ein Gemisch der α-Säuren erhalten wird, und zwar liefert Chlor die Allo-α-Chlorcrotonsäure in bedeutend grösserer Menge als die α-Säure. Die Resultate von Wislicenus sind aber noch befremdender, da wir weiter unten beweisen werden, dass eine flüssige Crotonsäure, wie er dieselbe angewandt hat, eine sehr bedeutende Menge fester Crotonsäure enthalten musste: ein Thatbestand der mit seinen Angaben ganz unvereinbar ist.

Addition von Brom zu der nicht destillirten Allocrotonsäure.

C. Kolbe[1]) ist durch Addition von Brom zu Allocrotonsäure zu einem festen Körper (neben geringen Mengen eines Oels) gelangt, aus dem durch Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff die bei 87° schmelzende $\alpha\beta$-Dibrombuttersäure erhalten wurde. Zu seinen Versuchen wurde nicht destillirte, nach Geuther dargestellte, flüssige Crotonsäure benutzt, um deren Umwandlung in feste Säure beim Kochen zu vermeiden und so, wie damals allgemein angenommen wurde, ein Produkt, das frei von normaler Crotonsäure wäre, verwenden zu können. Wislicenus und Langbein[2]) fanden es auffallend, dass nach Angabe von Kolbe die $\alpha\beta$-Dibrombuttersäure die „Hauptmenge" des Additionsprodukts bilden sollte, aber Fittig[3]) hat

[1]) Dies. Journ. [2] 25, 396.
[2]) Ann. Chem. 248, 318.
[3]) Das. 259, 38.

schon darauf hingewiesen, dass C. Kolbe nie eine solche Behauptung gemacht habe. Es schien uns nicht ohne Interesse, den Versuch von C. Kolbe zu wiederholen.

Unsere diesmal nicht destillirte Allocrotonsäure war fast wasserklar und durch längeres Stehen im Vacuum gänzlich von Aether befreit worden.

Sie wurde in Schwefelkohlenstoff gelöst und nach Abkühlen mit der berechneten Menge Brom in gutem diffusen Licht versetzt. Es zeigte sich nur, dass etwas mehr Brom aufgenommen wurde, als die Berechnung erforderte, im Uebrigen verlief die Addition ganz wie oben beschrieben. Nach dem Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs bei gewöhnlicher Temperatur unter verringertem Druck erstarrte wieder der gesammte Rückstand zu kleinen Krystallen, die roh bei etwa 60° schmolzen. Aus dem ersten, aus Ligroïn ausgeschiedenen Theile der Krystallisation erhielten wir direct eine kleine Menge reiner Dibrombuttersäure vom Schmelzpunkt 87°; die Hauptmenge des Produktes aber bestand aus einem Gemische von Dibrombuttersäuren, da bei der Zersetzung mit Alkali die α-Bromcrotonsäure vom Schmelzpunkt 106° in bedeutender Quantität sich bildete.

Darstellung und Eigenschaften reiner Allocrotonsäure.

Während wir mit diesen Versuchen über Allocrotonsäure beschäftigt waren, erschien eine solche im Handel bei C. A. F. Kahlbaum, und wir bezogen, um die mühsame Darstellung aus Acetessigäther zu umgehen, einige Proben von genannter Firma.

Die Flüssigkeit wurde im Vacuum destillirt, wobei als erstes Destillat eine nicht unbedeutende Menge Essigsäure, nach Holzdestillationsprodukten riechend, überging. Zwischen drei Thermometergraden, ungefähr dem Siedepunkte der von uns früher bereiteten Allocrotonsäure entsprechend, fraktionirten wir etwa 50 % der Gesammtmenge heraus; ein Theil destillirte dann noch höher und erstarrte, wie der oben erwähnte Kolbenrückstand, zu breiten Tafeln, die bei 72° schmolzen und aus fester Crotonsäure bestanden, ohne dass wir je die bei 80°—82° schmelzende Verbindung darin gefunden haben. Bei nochmaliger

Rectifikation der Hauptmenge fand wieder ein nicht unbedeutender Verlust statt; was unter 20 Mm. Druck zwischen 77° und 80° überging, wurde getrennt aufgehoben und davon vorerst Verbrennungen ausgeführt:

I. 0,2124 Grm. Säure verbrannten zu 0,4318 Grm. CO_2 und 0,1403 Grm. H_2O.

II. 01810 Grm. nochmals destillirte Säure, verbrannten zu 0,3664 Grm. CO_2 und 0,1173 Grm. H_2O.

	Berechnet für $CH_3-\dot{C}H-\dot{C}H-COOH$:	Gefunden: I.	II.
C	55,81	55,46	55,20 %
H	6,96	7,30	7,21 „ .

Obschon selbst diese Fraction noch zu viel Wasserstoff und bedeutend zu wenig Kohlenstoff enthält, haben wir doch einige Versuche mit Chlor wie mit Brom angestellt; dabei aber stets beobachtet, dass die Additionsprodukte nur unvollständig oder gar nicht fest wurden, und bei den Zersetzungen stets abweichende Resultate von unseren früheren Versuchen lieferten. Da dieser Substanz durch Destillation nicht zu entfernende Verunreinigungen beigemengt sind, so haben wir auch die weiter unten beschriebene Reinigungsmethode durch Trennung der Natriumsalze angewandt, jedoch ohne Erfolg, und haben überdies noch gefunden, dass merkliche Mengen nicht saurer Verbindungen durch Aether der alkalischen Lösung entzogen werden.

Um wirklich reine Allocrotonsäure darzustellen, sahen wir uns gezwungen wieder den früheren Weg einzuschlagen.

Durch Destillation im Vacuum gelang es uns nicht, ein von fester Crotonsäure durchaus freies Material zu gewinnen; ohnehin war bis jetzt das einzige Merkmal für die Reinheit der flüssigen Säure die Eigenschaft in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz nicht zu erstarren. Es schien uns sehr gut denkbar, dass selbst auf −20° abgekühlte Allocrotonsäure gewisse Mengen fester Säure in Lösung zu halten vermöge, und so haben wir versucht, ob nicht in den Salzen irgend ein Weg zur Trennung der Säuren sich finden liesse.

Die Kaliumsalze beider Säuren sind in Alkohol leicht löslich. Vom Natriumsalz der festen Crotonsäure hat Bulk[1])

[1]) Ann. Chem. 139, 65.

die Löslichkeit bestimmt und angegeben, dass 1 Theil des Salzes sich in 72 Theilen 97 procent. Alkohols löse. Allocrotonsaures Natrium ist allerdings leichter löslich, aber erst nachdem wir vergebens nach grösseren Unterschieden der Löslichkeiten bei den Calcium-, Baryum- und Zinksalzen gesucht hatten, kehrten wir zu den Natriumsalzen zurück. Bald ergab sich jedoch, dass der Angabe Bulk's ein Irrthum zu Grunde liegen müsse, indem sich das normale Natriumcrotonat als viel weniger löslich in Alkohol erwies.

Aus scharf destillirter und nachher aus Wasser umkrystallisirter fester Crotonsäure vom Schmelzpunkt 72° haben wir durch Neutralisation mit reinem Natriumhydrat einerseits, mit Natriumcarbonat bei einer zweiten Probe das Salz dargestellt. In Wasser ist es sehr leicht löslich, zerfliesst aber nicht an der Luft, wie das allocrotonsaure Natrium, das wir ebenfalls bereiteten durch Neutralisation von im Vacuum mehrfach fractionirter Allocrotonsäure mit Natriumcarbonat. Nur ein kleiner Theil desselben löste sich äusserst schwer in Alkohol und wurde abfiltrirt. Den Trockenrückstand benutzten wir direct zu Löslichkeitsbestimmungen in Alkohol von verschiedener Stärke, die, nach V. Meyer ausgeführt, folgende Resultate gaben:

Natriumsalz der festen Crotonsäure:

7,241 Grm. einer bei 15° gesättigten Lösung in 98—99 procent. Alkohol enthielten 0,021 Grm. Salz.

4,181 Grm. einer bei 11° gesättigten Lösung in 99,5—100 procent. Alkohol enthielten 0,011 Grm. Salz.

1 Thl. des Salzes braucht somit zur Lösung 340 Thle. von 98—99 procent. Alkohol, und 1 Thl. 380 Thle. von 99,5—100 procent. Alkohol.

Allocrotonsaures Natrium:

9,630 Grm. einer bei 15° gesättigten Lösung in 98—99 procent. Alkohol enthielten 0,7055 Grm. Salz.

5,531 Grm. einer bei 11° gesättigten Lösung in 99,5—100 procent. Alkohol enthielten 0,3240 Grm. Salz.

Es braucht somit 1 Thl. des Salzes von 98—99 procent. Alkohol 12,7 Thle., und von 99,5—100 procent. Alkohol 16,0 Thle. zur Lösung.

Diese günstigen Löslichkeitsverhältnisse erschlossen einen Weg für die genaue Trennung der Crotonsäuren und ganz besonders für die Reindarstellung der flüssigen Säure. Zu diesem Zwecke löst man am vortheilhaftesten die Allocroton-

säure im 15fachen Gewicht absoluten Alkohols und neutralisirt darauf mit einer 10procent. absolut alkoholischen Lösung von Natriumhydrat. Nach einigen Stunden wird abfiltrirt und der Alkohol vom Filtrat abdestillirt. Man kann nun entweder den Rückstand bei 100° trocknen und kalt mit 20 Theilen absoluten Alkohol ausziehen, wobei meistens ein kleiner Rückstand bleibt, oder die zweite Behandlung mit Alkohol dadurch umgehen, dass man die durch Lösen in Wasser, Ansäuern und Ausziehen mit Aether gewonnene Allocrotonsäure mehrere Male im Vacuum destillirt, während eine Säure aus einem Rückstand gewonnen, der ganz in 20 Theilen Alkohol löslich ist, durch einmalige Fractionirung im Vacuum ganz rein ist.

Dieses Verfahren haben wir auf rohe, nicht destillirte Allocrotonsäure angewandt und nachweisen können, dass beträchtliche Mengen von fester Crotonsäure darin enthalten waren. Bei der Wiederholung dieses Versuches wurde besonders grosse Sorgfalt auf die Reinigung der zu reducirenden β-Chlorallocrotonsäure gelegt; wobei aber nichtsdestoweniger normale Crotonsäure vom Schmelzpunkt 72° gebildet wurde. Allerdings wechselte die Menge des unlöslichen Crotonates bei den einzelnen Versuchen, so dass sie in einem Falle 25 %, in einem andern sogar 35 % der Gesammtsalzmenge ausmachte. Durch Zersetzen mit Schwefelsäure und Ausziehen mit Aether haben wir daraus normale Crotonsäure vom Schmelzpunkt 72° gewonnen, und dadurch den directen Beweis geliefert, dass aus vollkommen reiner β-Chlorallocrotonsäure bei der Reduction mit Natriumamalgam beide Crotonsäuren gebildet werden, woraus ohne Weiteres erklärlich wird, warum C. Kolbe in dem Bromadditionsprodukt aus roher Allocrotonsäure die bei 87° schmelzende, der normalen Crotonsäure entsprechende Dibrombuttersäure in nicht unbedeutender Menge aufgefunden hat.

Aus den wässrigen Mutterlaugen der so isolirten festen Crotonsäure schieden sich beim vollständigen Verdunsten höher schmelzende Krystalle in geringer Menge ab, die, wenn aus Ligroïn krystallisirt, zwischen 76° und 80° sich verflüssigten.

Eingehends schon, bei der Beschreibung der Darstellung von Allocrotonsäure, haben wir angedeutet, dass als Rückstand bei jeder Destillation im Vacuum eine gut krystallisirende Masse hinterblieb, die wir anfänglich als Crotonsäure betrach-

teten, die aber, nach dem Abpressen zwischen Papier schon über 75°, und wenn mehrmals aus Ligroïn gereinigt von 81°—83° schmolz. Die Verbindung bildet schöne schiefe Prismen, statt der flachen Tafeln, die für feste Crotonsäure charakteristisch sind, und hat neben dem constanten Schmelzpunkt durchaus das Aussehen eines einheitlichen Körpers.

Zwei mit dem von verschiedenen Darstellungen herrührenden Produkte ausgeführte Verbrennungen gaben folgende, von der Zusammensetzung der Crotonsäure bedeutend abweichende Zahlen:

I. 0,1008 Grm. Substanz gaben 0,0548 Grm. H_2O u. 0,2090 Grm. CO_2.
II. 0,1492 Grm. Substanz gaben 0,0866 Grm. H_2O u. 0,3095 Grm. CO_2.

	Berechnet für $CH_3-\dot{C}H-\dot{C}H-COOH$:	Gefunden: I.	II.
C	55,81	56,54	56,57 %
H	6,96	6,04	6,45 „ .

Eine Probe dieser Säure wurde in das Silbersalz verwandelt, wobei sich die äusserst leichte Zersetzlichkeit des Salzes bemerkbar machte, indem schnell Schwärzung eintrat. Bei wiederholtem Versuch und schnellem Arbeiten, Trocknen im Dunkeln über Schwefelsäure, hatte sich das Salz nur unbedeutend gefärbt, verpuffte aber heftig schon beim Erwärmen auf 50° unter Hinterlassung eines schwarzen, schwammigen Rückstandes.

Beim längeren Erwärmen der freien Säure für sich entwickelte sich Kohlensäure und ein unangenehm riechendes Gas, wonach der von neuem erstarrte Rückstand merkwürdiger Weise bei 72° schmolz und nun das Aussehen von fester Crotonsäure besass.

Eine ähnliche unerklärliche Beobachtung hat Geuther[1]) bei der Reduction von β-Chlorcrotonsäure (Schmelzpunkt 94°) gemacht, indem er beschrieb, dass das Rohprodukt dieser Reaction bei 79° schmolz, und dass dann durch Krystallisation aus Wasser er reine, bei 72° schmelzende Crotonsäure gewonnen habe, während aus den Mutterlaugen stets höher schmelzende Gemische erhalten wurden, die er vereinigte und der Destillation unterwarf.

Einige Analysen, die er von seinen Produkten ausgeführt, ergaben folgende procentische Zusammensetzungen:

[1]) Z. Chem. 1871, 244.

Probe vom Schmelzp. 81°, nicht destillirt, enthielt 6,4 % H und 55,9 % C.

Probe vom Schmelzp. 72°—75°, destillirt von 170°—175°, enthielt 6,8 % H und 56,5 % C.

Probe, destillirt von 175°—184°, enthielt 6,5 % H und 56,3 % C.

Die Beimengung muss also, wie Geuther hinzufügt, kohlenstoffreicher und wasserstoffärmer sein; auch spricht er ihr einen bedeutend höheren Schmelzpunkt und niedrigeren Siedepunkt, als der Crotonsäure, zu.

Durch Umkrystallisieren unserer, aus β-Chlorallocrotonsäure gewonnenen Verbindung vom Schmelzpunkt 83° aus Wasser gewannen wir daraus, wie Geuther aus seiner Säure, ebenfalls reine feste Crotonsäure, und es unterlag nun keinem Zweifel, dass diese räthselhaften Abweichungen in der gleichen Ursache ihren Ursprung haben müssen.

Wir nahmen den Versuch von Geuther wieder auf und behandelten ganz reine β-Chlorcrotonsäure vom Schmelzpunkt 94° mit Natriumamalgam genau nach seinen Angaben. Als die Reduction zu Ende war, wurde mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. In Uebereinstimmung mit Geuther fanden wir den Schmelzpunkt des Aetherrückstandes etwa bei 79°, wonach eine einzige Krystallisation aus Ligroïn denselben bis 83° erhöhte, ohne dass weiteres Umkrystallisiren aus demselben Lösungsmittel ihn irgendwie zu verändern vermochte. Wir lösten nun die ganze Masse in ziemlich viel warmem Wasser und gewannen nach dem Erkalten etwa 30 % der gelösten Säure an reiner bei 72° schmelzender Crotonsäure. Die wässrigen Mutterlaugen wurden mit Natriumcarbonat neutralisirt und über Schwefelsäure zur Trockne gebracht. Um alle nicht sauren Beimengungen zu entfernen, wurde der Rückstand mit Aether fein zerrieben und gewaschen, dann in heissem 80procent. Alkohol gelöst und von etwas überschüssigem Natriumcarbonat abfiltrirt. Im Exsiccator schied sich nach kurzer Zeit ein krystallinischer Niederschlag aus, der, abfiltrirt und zersetzt, noch etwas Crotonsäure vom richtigen Schmelzp. 72° lieferte.

Ebenso wurde die zweite Fraction durch Filtration getrennt, und die sehr concentrirte alkoholische Mutterlauge völlig eingedunstet. Das auf diese Weise gewonnene Natriumsalz

wurde zersetzt und durch Ausziehen mit Aether die Säure gewonnen, die gleich zu schönen Nadeln erstarrte und nach einmaliger Krystallisation aus Ligroin oder Schwefelkohlenstoff constant den Schmelzp. 76° zeigte. Diese Säure stellte nun farblose, spröde Prismen dar, die in Wasser ausserordentlich leicht löslich sind, und wenn zerrieben, an feuchter Luft zerfliessen.

Eine Verbrennung lieferte folgende Zahlen:

0,1574 Grm. Substanz lieferten 0,0717 Grm. H_2O u. 0,3296 Grm. CO_2.

	Berechnet für		Gefunden:
	$CH_3-\dot{C}H-\dot{C}H-COOH$:	$CH_3-\ddot{C}-\ddot{C}-COOH$:	
C	55,81	57,14	57,11 %
H	6,96	4,77	5,06 „ .

Der Schmelzpunkt, die procentische Zusammensetzung, wie auch die leichte Zersetzbarkeit des Silbersalzes deuten auf Tetrolsäure hin, die wir nun mit genau denselben Eigenschaften und vollständig glattem Schmelzpunkt bei 76° auch aus unserem Gemische nach demselben Verfahren isolirten. In beiden Fällen hat sich also während der Reduction, durch die Einwirkung der in grossem Ueberschusse vorhandenen Natronlauge auf die β-Chlorcrotonsäuren, Tetrolsäure gebildet, worüber wir weiter unten noch einige speciell angestellte Versuche anführen werden.

Eine Bestätigung dieser Erklärung fanden wir auch darin, dass reine, nach dem gewöhnlichen Verfahren dargestellte Tetrolsäure vom Schmelzp. 76°, mit reiner, bei 72° schmelzender Crotonsäure gemischt und zusammen aus Ligroin krystallisirt, ein Gemisch erzeugt, das vollständig gleiches Aussehen, gleiche Löslichkeit, und, was die Hauptsache ist, gleichen Schmelzpunkt, nämlich 83° zeigt. Es ist dies wohl ein bemerkenswerther Fall, wo ein Gemisch zweier Substanzen höher schmilzt als jede derselben für sich.[1]) Diese Thatsache zeigt jedenfalls, wie leicht man bei der Untersuchung ungesättigter Säuren auf Irrwege geführt werden kann.

---

[1]) Trotz der Angaben von C. Liebermann für die selbstständige Existenz der Allo- sowie Isozimmtsäuren (Ber. 24, 1103), scheint es mir doch möglich, dass die Phenylpropiolsäure bei den complicirten Verhältnissen der drei Zimmtsäuren eine Rolle spielen möge. Gerade bei der kürzlich angegebenen Darstellungsweise (Liebermann u. Scholz, Ber. 25, 950) von Allozimmtsäure könnten sehr wohl geringe Mengen obiger

In der Bildung von Tetrolsäure als eines secundären Produktes lag nun die Möglichkeit, dass die feste Crotonsäure durch Wasserstoffaddition an die gebildete Tetrolsäure entsteht. In letzter Zeit haben Fittig und Clotterbach[1]) jedoch durch Versuche dargethan, dass unter den hier in Betracht kommenden Bedingungen keine Reduction der Tetrolsäure stattfindet, und eine solche Erklärung ist daher sehr unwahrscheinlich. Um möglichst die Bildung von Tetrolsäure bei der Behandlung mit Natriumamalgam zu vermeiden, haben wir, statt in gesättigter, wie Geuther es angiebt, in nur etwa 5procent. Lösung das β-chlorallocrotonsaure Natrium reducirt, dessen ungeachtet aber nicht unbedeutende Mengen von fester Crotonsäure im Reductionsprodukte nachweisen können. Bei einem weiteren Versuche haben wir, ebenfalls mit 5procent. Lösung arbeitend, während der ganzen Einwirkung von Natriumamalgam einen regelmässigen Strom von Kohlensäure durchgeleitet, sind dabei aber zu demselben Resultate gelangt; es scheint aber, dass in kohlensaurer Lösung der Wasserstoff viel schwieriger auf die Chlorallocrotonsäure einwirkt, da gleich zu Anfang grosse Mengen desselben entwichen, und es uns überhaupt nicht möglich war die letzten Spuren der Säure, selbst mit sehr grossem Ueberschusse von Natrium, zu reduciren.

Um diese verhältnissmässig leichte, Bildung von Tetrolsäure möglichst zu beschränken, empfiehlt es sich, in etwas verdünnter Lösung zu reduciren, ohne aber die Verdünnung zu weit zu treiben, da hierdurch viel grössere Mengen von Natriumamalgam gebraucht werden, indem ein grosser Theil des Wasserstoffs entweicht. Wir verfuhren gewöhnlich so, dass in die etwa 15procent. wässrige Lösung des β-chlorallocrotonsauren Natriums im Laufe eines Tages die 3—$3^1/_2$ fache theoretische Menge von $2^1/_2$ procent. Natrium eingetragen wurde, während das Gefäss in kaltem Wasser gehalten und öfters geschüttelt wurde. Ist die Reduction vollständig, so wird mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgezogen. Das

Säure nebenbei entstehen, und die angeführte Wasserstoffbestimmung ist fast die theoretische, anstatt etwas zu hoch zu sein. Ich werde mich durch Versuche überzeugen, ob diese Vermuthung richtig ist. A. M.

[1]) Ann. Chem. 268, 98.

Produkt enthält neben Allocrotonsäure die feste Crotonsäure und immer geringe Mengen von Tetrolsäure.

Zur Entfernung der letzteren treibt man einen kräftigen Dampfstrom durch das Gemenge, wodurch in kurzer Zeit die Crotonsäuren fast vollständig mitgerissen werden; besonders leicht ist die flüssige Crotonsäure flüchtig. Das Destillat wird von Neuem mit Aether ausgezogen, und man gewinnt auf diese Weise ein völlig farbloses Gemisch, das, wie oben beschrieben, nach Ueberführen in die Natriumsalze getrennt wird.

Einen Theil des von Tetrolsäure freien Gemisches der Crotonsäuren haben wir versuchsweise aus einem Metallbad unter gewöhnlichem Drucke destillirt. Das Thermometer stieg rasch bis 168°; die ersten Tropfen wurden getrennt aufgehoben, was von 169°—174° als klare, farblose Flüssigkeit überging, bildete die zweite, und eine geringe, zwischen 174° und 178° siedende Menge, die dritte Fraction. Alle drei Destillate wurden in einer Kältemischung auf −19° abgekühlt.

Die erste und zweite Probe blieben vollständig klar flüssig, während die dritte Fraction sogleich erstarrte, bei Zimmertemperatur aber bald wieder flüssig wurde.

Der von 169°—174° destillirte, beim Abkühlen nicht erstarrende Antheil, welchen Wislicenus für „möglichst reine, flüssige Isocrotonsäure“ hielt und zu seinen Versuchen benutzte, wurde nun in 15 Thln. absolutem Alkohol gelöst und mit alkoholischem Natronhydrat neutralisirt. Es schied sich sofort ein starker Niederschlag ab, der abfiltrirt und getrocknet wurde. Sein Gewicht betrug, aus 2 Grm. des Destillats, 0,80 Grm.; somit bestanden etwa 26% der flüssigen, destillirten Säure aus normaler Crotonsäure, die also selbst bei niedriger Temperatur vollständig in Lösung gehalten wird.

Ein bedeutend reineres Produkt gewinnt man durch Destillation der rohen Allocrotonsäure im Vacuum; nach dreimaliger Rectification wurden aber immer noch 10% bis 13% fester Crotonsäure darin aufgefunden, und es schien fast, als ob auch schon unter 100° die Allocrotonsäure theilweise umgewandelt würde. Um diesen wichtigen Punkt zu entscheiden, haben wir eine kleine Menge der aus dem mit Alkohol gereinigten Natriumsalze dargestellten flüssigen Crotonsäure unter vermindertem Drucke (ca. 20 Mm.) destillirt; das Destillat, in

alkoholischer Lösung neutralisirt, gab nicht die geringste Trübung und es war uns auf diese Weise möglich, die Allocrotonsäure durch Destillation noch vollends von geringen Unreinigkeiten zu befreien, die jedem ätherischen Auszug anhaften.

Unter 15 Mm. Druck ging sie vom ersten bis zum letzten Tropfen bei 74° (Bad 85°), unter 20 Mm. Druck bei 78,5° (Bad 90°) über.

Eine Verbrennung dieser Substanz bestätigte deren Reinheit:

0,1524 Grm. lieferten, im Bajonettrohr verbrannt, 0,0995 Grm. H_2O und 0,3110 Grm. CO_2.

	Berechnet für $CH_3—\dot{C}H—\dot{C}HCOOH$:	Gefunden:
C	55,81	55,66 %
H	6,96	7,24 „.

Das Silbersalz, aus dieser reinen Säure bereitet, bildet einen weissen, käsigen Niederschlag, der sich erst nach längerem Kochen mit Wasser rothbraun färbt. Durch schnelles Aufkochen mit Wasser und Filtriren kann das Salz beim Abkühlen in sehr schönen, glänzenden Nadeln erhalten werden.

0,1682 Grm. des trocknen Silbersalzes hinterliessen 0,0938 Grm. Silber.

	Berechnet für $CH_3—\dot{C}H—\dot{C}H—COOAg$:	Gefunden:
Ag	55,95	55,77 %.

Mit dieser vollständig reinen Allocrotonsäure haben wir einige Versuche angestellt betreffs der Umwandlung in normale Crotonsäure durch Wärme. Hemilian[1]), der die Thatsache zuerst beobachtete, gab nur an, dass sie beim anhaltenden Erhitzen auf ihren Siedepunkt in die alloisomere feste Säure übergehe. Alberti[2]) hat den Versuch wiederholt und gefunden, dass die Umsetzung nie vollständig vor sich geht, sondern auch nach sehr lange fortgesetztem Erhitzen flüssige Säure neben der festen zurückbleibt.

Um die Verhältnisse dieses Vorganges näher kennen zu lernen, haben wir in vier kleine Glaskugeln je 0,4 Grm reiner Allocrotonsäure gebracht, den über der Flüssigkeit bleibenden Raum luftleer gemacht und die Röhrchen zugeschmolzen.

Als Erhitzungstemperaturen wählten wir die Siedepunkte von Wasser, Xylol, Cumol und Anilin.

---

[1]) Ann. Chem. 174, 330.

[2]) Ber. 9, 1194.

Die kleinen Glaskügelchen waren während der ganzen Zeit des Erhitzens vom Dampf der siedenden Flüssigkeiten umgeben. Alle vier Proben wurden 36 Stunden lang den genannten Temperaturen ausgesetzt; die in Wasser und in Xyloldampf erhitzten blieben nach dem Abkühlen vollkommen flüssig; die Probe in Cumoldampf war beim Abkühlen nach 20 Stunden, diejenige im Anilinbad schon nach 10 Stunden von farblosen Krystallen durchsetzt.

Jedes der Röhrchen wurde alsdann geöffnet und der Inhalt in 15 Thln., d. h. in 6 Grm. absolutem Alkohol gelöst und mit 10 procent. alkoholischer Natronlauge neutralisirt.

Probe I, in Wasserdampf auf 100° erhitzt, ergab nicht die geringste Trübung.

„ II, in Xyloldampf auf 136° erhitzt, lieferte einen ziemlich bedeutenden Niederschlag, der abgepresst und getrocknet 0,17 Grm. wog, entsprechend 34 % der Gesammtmenge.

„ III, in Cumol auf 162° erhitzt, zeigte eine sehr starke Fällung, die abfiltrirt und getrocknet 0,33 Grm. wog, entsprechend 66 %.

„ IV, in Anilindampf auf 182° erwärmt, ergab ebenfalls eine starke Ausscheidung, deren Trockengewicht aber das beim vorigen Versuch gefundene nur äusserst wenig überstieg, es betrug 0,34 Grm., entsprend 67,5 % der Gesammtmenge.

Durch Erhitzen auf 100° findet nach diesen Versuchen somit gar keine Umsetzung statt; es scheint jedoch diese schon wenig über 100° anzufangen und von da an zuzunehmen bis zu einem bestimmten Mengenverhältniss der beiden isomeren Säuren zueinander, das nicht überschritten wird und in den Zahlen 67 : 33 seinen annähernden Ausdruck finden mag.

Da Jod sich nicht zu den Crotonsäuren addirt, so haben wir einen Versuch angestellt, um zu sehen, ob die flüssige Säure in Gegenwart von diesem Element nicht eine Umlagerung bei 100° erleidet. Es wurde die reine Säure mit einer Spur Jod längere Zeit im Wasserdampf gehalten; beim Oeffnen des Röhrchens konnten wir die Bildung von Jodwasserstoff nicht bemerken. Der Inhalt wurde in 15 Thln. absolutem Alkohol gelöst und gab beim Neutralisiren eine Fällung, woraus die feste Crotonsäure gewonnen wurde. Während also die flüssige Säure beim Erhitzen auf 100° keine Umlagerung

erleidet, findet eine solche zum Theil statt, wenn jene mit Jod auf diese Temperatur erhitzt wird.

Vergleichende Versuche über Salzsäureabspaltung beider β-Chlorcrotonsäuren.

Nach Angaben von Friedrich[1]) wird die β-Chlorcrotonsäure durch Alkalien erst beim Erhitzen auf 70°—80° zersetzt, während die Allosäure auf ungefähr 120° erhitzt werden muss. Indessen ist nachgewiesen worden, dass die Allosäure schon bei 100° quantitativ in Tetrolsäure übergeht.[2])

Die soeben besprochene Bildung von Tetrolsäure durch Einwirkung von überschüssiger Natronlauge auf die beiden β-Chlorcrotonsäuren bei Zimmertemperatur veranlasste uns, diese Reaction in Bezug auf Zeit und auf die Stärke der Natronlauge etwas näher zu untersuchen, besonders um die relative Geschwindigkeit, mit der die zwei isomeren Säuren die Salzsäureabspaltung erleiden, festzustellen.

Die Versuche wurden unter möglichst gleichen Bedingungen mit den reinen β-Chlorcrotonsäuren ausgeführt, in der Weise, dass wir gleiche Mengen der Säuren mit gleichen Mengen Natronhydrat (4 Mol.) in wässriger Lösung von bestimmter Concentration stehen liessen. Nach verschiedenen Zeiträumen wurde jeder Flasche ein aliquoter Theil entnommen, mit Salpetersäure angesäuert und mit $^1/_{10}$normaler Silberlösung titrirt. Die Resultate sind, wenn sie auch auf grosse Genauigkeit keinen Anspruch machen können, doch vollkommen vergleichbar, und geben ein annäherndes Bild von der Leichtigkeit, mit welcher jede der beiden Säuren Chlorwasserstoff abgiebt, wahrscheinlich um in Tetrolsäure überzugehen.

β-Chlorcrotonsäure vom Schmelzp. 94° und β-Chlorallocrotonsäure vom Schmelzp. 61° wurden je mit dem 10fachen Gewicht 30 procent. Natronlauge unter Abkühlen, um eine Temperaturerhöhung in Folge der Bildung des Salzes zu vermeiden, zusammengebracht. Nachdem wir uns überzeugt hatten, dass gleich nach der Mischung Silbernitrat in der angesäuerten Lösung keinen Niederschlag erzeugte, prüften wir nach Ver-

[1]) Ann. Chem. 219, 346.
[2]) Michael, dies. Journ. [2] 38, 10.

lauf eines Tages von Neuem und fanden dann schon deutliche Mengen von Chlor in der Lösung.

Nach 14 Tagen wurde der Inhalt beider Proben in der angegebenen Weise titrirt und gefunden, dass von der β-Chlorcrotonsäure . . 95% Chlor und von der β-Chlorallocrotonsäure 88% Chlor abgespalten worden waren.

Bei den folgenden Versuchen wurde so verfahren, dass je 0,5 Grm. der Säuren mit 4 Mol. Natronhydrat in 5, 10, 15 und 20 procent. wässriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen wurden. Nach 3, 14 und nach 30 Tagen wurde jede der Lösungen titrirt und folgende Resultate erhalten, die wir der Uebersichtlichkeit wegen hier zusammenstellen:

	β-Chlorallocrotonsäure:				β-Chlorcrotonsäure:			
NaOH von	5%	10%	15%	20%	5%	10%	15%	
nach 3 Tagen	4 „	13 „	17 „	24 „	22 „	39 „	62 „	Als NaCl in Lösung gegangenes Chlor in Proc.
„ 14 „	7 „	24 „	31 „	41 „	48 „	93 „	—	
„ 30 „	18 „	39 „	53 „	72 „	—	—	—	

Zersetzung der $\alpha\beta$-Dichlor- und Dibrombuttersäure durch Alkalien.

In den oben beschriebenen Versuchen der Addition von Chlor zu Allocrotonsäure wird nach dem Zersetzen mit Alkalien stets ein Gemisch beider α-Chlorcrotonsäuren erhalten. Wislicenus hat aus den Mengenverhältnissen der erhaltenen α-Chlorcrotonsäuren die der gebildeten $\alpha\beta$-Dichlorbuttersäuren zu folgern geglaubt, indem er nachdrücklich hervorhebt, dass reine $\alpha\beta$-Dichlorbuttersäure in der Kälte „keine Spur der bei 99° schmelzenden α-Chlorcrotonsäure“[1]) liefert; in der Wärme dagegen bilden sich, entsprechend seiner Hypothese, „in Folge innermolekularen Umlagerungen“ „gewisse Mengen“ jener Säure.[2]) Es ist oben gezeigt worden, dass Wislicenus seine Additionsversuche mit einer flüssigen Crotonsäure angestellt hat, die jedenfalls 25% an fester Säure enthalten hat, und da er trotzdem bei der Alkalizersetzung „nicht viel mehr als 3%“ an Allo-α-Chlorcrotonsäure erhalten hat, so schien es uns nicht überflüssig, auch seine Angaben über die Zersetzung von $\alpha\beta$-Dichlorbuttersäure zu wiederholen.

Wir haben vor allem möglichst reine Dichlorbuttersäure

[1]) Ann. Chem. 248, 345. [2]) Das. S. 288.

dargestellt durch Einwirkung von trocknem, in Tetrachlorkohlenstoff gelöstem Chlor auf feste, bei 72° schmelzende Crotonsäure in Gegenwart von wenig Schwefelkohlenstoff.

Nachdem das Lösungsmittel entfernt worden war, erstarrte der ganze Rückstand zu grossen, durchsichtigen Krystallen, die beim Pressen zwischen Filtrirpapier nicht eine Spur Oel an dasselbe abgaben. Der Schmelzpunkt dieses Rohproduktes lag zwischen 55° und 60° und wurde durch eine Krystallisation aus Ligroin auf 61° erhöht. Die ganze Menge wurde in wasserfreiem Aether gelöst und langsam verdunsten gelassen, wobei schön diamantglänzende Krystalle sich abschieden, die völlig glatt bei 63° schmolzen.

Eine Bestimmung des Siedepunktes dieser Verbindung ergab, dass sie unter 20 Mm. Druck ohne jede Zersetzung constant bei 124,5° übergeht.

Ein Theil der Krystalle wurde nochmals aus Ligroin umkrystallisirt und dann gleichzeitig mit einer Probe der nur aus Aether gereinigten Säure der Zersetzung mit Natronlauge unterworfen. Diese wurde mit allen von Wislicenus empfohlenen Vorsichtsmassregeln unter solcher Abkühlung, dass das Gemisch sich stets bedeutend unter 10° befand, durchgeführt, und in beiden Versuchen jede Erwärmung, selbst beim Abdestilliren des Aethers aus den Auszügen, sorgfältig vermieden. Die gut neben Chlorcalcium getrockneten Chlorcrotonsäuren wurden nun im 20fachen Gewicht absoluten Alkohols gelöst und mit einer 10procent. alkoholischen Kalilauge neutralisirt.

Nach einigen Minuten begann eine Fällung der charakteristischen Blättchen des Kalium-α-chlorcrotonates sich auszuscheiden, und zwar in beiden Proben.

Nach mehrstündigem Stehen wurden die Niederschläge abfiltrirt, mit wenig Alkohol gewaschen und bei 100° getrocknet.

Die Filtrate wurden auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht und ebenfalls gewogen, woraus sich folgende Mengenverhältnisse der beiden Kaliumsalze berechneten:

	Versuch I:	Versuch II:
unlösl. Salz der α-Chlorcrotonsäure	16,35 %	15,50 %
lösl. Salz der Allo-α-chlorcrotonsäure	83,65 „	84,50 „

Um die Bildung der α-Chlorcrotonsäure noch zu bestätigen, wurden die Kaliumsalze zersetzt, wobei sich sofort die Chlorcrotonsäure in feinen Nadeln ausschied, die nach einer Krystallisation sehr glatt bei 99° schmolzen.

Einen weiteren Versuch, ebenfalls mit vollständig reiner Dichlorbuttersäure, haben wir angestellt, um den (nach Wislicenus) angeblichen Einfluss der Temperatur auf das Verhältniss der entstehenden α-Chlorcrotonsäuren zu controlliren.

Es wurden die Krystalle der reinen Säure mit sehr wenig Wasser übergossen und, nachdem sich alle verflüssigt hatten, auf einmal 3 Mol. Natronlauge in 10procent. Lösung zugesetzt. Ein in die Flüssigkeit gesenktes Thermometer zeigte bald 30° und stieg bis 35°, begann aber nach einigen Minuten wieder langsam zu sinken. Nach 12stündigem Stehen wurde mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgezogen. Die durch Alkohol, wie oben, getrennten Kaliumsalze, standen in folgendem Verhältnisse zu einander:

α-chlorcrotonsaures Kalium . .	1,00 Grm.,	entsprechend	16,42 %
allo-α-chlorcrotonsaures Kalium	5,09 „	„	83,58 „.

In keinem Falle gelang es uns, eine $\alpha\beta$-Dichlorbuttersäure darzustellen, die bei der Zersetzung mit Natronlauge nur allo-α-Chlorcrotonsäure liefert, und wir nehmen, trotz den entgegengesetzten Resultaten von J. Wislicenus, bestimmt an, dass reine Dichlorbuttersäure vom Schmelzp. 63° bei der Behandlung mit Alkalien in der Kälte immer ein Gemisch beider α-Chlorcrotonsäuren giebt.

Um auch die reine $\alpha\beta$-Dibrombuttersäure auf ihre Zersetzungsprodukte zu untersuchen, haben wir solche dargestellt durch Einwirkung von Brom auf feste Crotonsäure und die genau bei 87° schmelzende Säure zu den Versuchen angewandt.

Zwei Proben, jede genau 10 Grm. wiegend, wurden nun mit 10procent. Kalilauge behandelt und zwar so, dass die eine während der ganzen Einwirkung zwischen 0° und 10° gehalten, die andere aber nicht gekühlt wurde; in letzterem Falle stieg die Temperatur bis gegen 35° und erhielt sich während einiger Zeit auf dieser Höhe. Nach 12stündigem Stehen wurden beide Proben mit Schwefelsäure übersättigt, wobei

rein weisse Bromcrotonsäuren ausfielen. Die Rückstände der ätherischen Auszüge ihrer Mutterlaugen wurden mit den abfiltrirten Säuren vereinigt, neben Chlorcalcium zu constantem Gewicht gebracht und dann in ihrem 10fachen Gewichte absoluten Alkohols gelöst.

Nach Neutralisation mit 10 procent. alkoholischer Kalilauge entstanden erst im Verlaufe einiger Stunden Niederschläge, die nach eintägigem Stehen filtrirt und trocken gewogen wurden. Aus dem Filtrat wurde als weitaus grösster Theil das allo-α-bromcrotonsaure Kali gewonnen. Die Ergebnisse beider Versuche sind folgende:

Versuch I, unter 10° ausgeführt, ergab aus 10 Grm. Dibrombuttersäure
an unlöslichem bromcrotonsaurem Kali 0,27 Grm. = 3,4 %
an löslichem allobromcrotonsaurem Kali 7,58 „ = 96,6 „.

Versuch II, ohne Abkühlung, lieferte ebenfalls aus 10 Grm. Säure
an unlöslichem Kaliumsalz 0,28 Grm., entsprechend 3,5 %
an löslichem Kaliumsalz . 7,60 „ „ 96,5 „.

Aus diesen Zahlen ist also zu ersehen, dass die Temperaturerhöhung bis 35°, entgegen den Wislicenus'schen Voraussetzungen, auf das Verhältniss der gebildeten Säuren ebenfalls ohne Einfluss gewesen, und dass mit wässrigem Alkali nur ungefähr 4% α-Bromcrotonsäure entsteht, während nach Erlenmeyer und Müller[1]) mit alkoholischem Kali etwa 10% an dieser Säure gebildet werden soll.

Es scheint ein wichtiger Unterschied zu bestehen im Verhalten der $\alpha\beta$-Dichlor- und der $\alpha\beta$-Dibrombuttersäure gegen Alkalien, indem erstere stets ein Gemisch, die letztere dagegen fast ausschliesslich die allo-α-Bromcrotonsäure liefert, die aus dem Kaliumsalz leicht rein, in farblosen Nadeln von 92° Schmelzpunkt erhalten werden kann.

Addition von Chlor und Brom zu reiner Allocrotonsäure.

Zum Vergleich mit unseren früheren Ergebnissen wurden auch einige Additionen von Chlor und Brom zu reiner Allocrotonsäure ausgeführt. Der Verlauf des Processes war ganz

[1]) Ber. 15, 49. Die Fussnote zu dieser Mittheilung, wonach Norton und ich angegeben haben sollen, dass „nur" allo-Bromcrotonsäure entsteht, ist jedenfalls ohne Berechtigung, denn eine solche Angabe ist nirgends in der betreffenden Arbeit (Am. Chem. J. 2, 11) zu finden. A. M.

derselbe wie in den früheren Fällen, und es wurden folgende Mengenverhältnisse gefunden:

Versuch I { α-chlorcrotonsaures Kalium . . 18 %
allo-α-chlorcrotonsaures Kalium 82 „ .

	Versuch I	Versuch II.
α-bromcrotonsaures Kalium . . .	48 %	41 %
allo-α-bromcrotonsaures Kalium .	52 „	59 „ .

Es soll hierzu bemerkt werden, dass auch mit der reinen Säure stets feste Additionsprodukte gebildet werden; nur bei dem Chlorprodukt war eine Spur Oel zu bemerken.

Trotz aller Sorgfalt ist es uns nicht gelungen, immer übereinstimmende Zahlen zu erhalten zwischen den Resultaten der einzelnen Additionsversuche, indem die relativen Bildungsverhältnisse der alloisomerischen αβ-Dihalogenbuttersäuren durch Umstände beeinflusst werden können, über die wir noch keine Controlle haben. Sehr bemerkenswerth ist es aber, dass bei dem Versuche der Addition von Chlor zu reiner Allocrotonsäure verhältnissmässig mehr αβ-Dichlorbuttersäure gebildet worden ist, als bei den Versuchen mit im Vacuum gereinigter Säure, und zwar hatte sich in diesem Fall fast nur das normale Additionsprodukt von Chlor zu fester Crotonsäure gebildet, da nur 18 % an α-Chlorcrotonsäure bei der Zersetzung erhalten wurden und etwa 16 % an dieser Säure bei der Zersetzung von reiner αβ-Dichlorbuttersäure entstehen. Es ist aber nachdrücklich hervorzuheben, dass in jedem Fall der Chlor- oder Bromaddition zu flüssiger Crotonsäure ein festes oder nahezu festes Gemisch beider Säuren entsteht, im directen Gegensatze zu den Resultaten von Wislicenus.

Ueber die Allo-αβ-Dichlorbuttersäure.

Schon zwei Jahre bevor Wislicenus über seine „flüssige αβ-Dichlorbuttersäure“ berichtete, ist von Melikoff[1]) durch Erhitzen von α-Chlorcroton- oder von Chlorhydroxybuttersäure mit Salzsäure eine feste, bei 69° schmelzende αβ-Dichlorbuttersäure erhalten worden, die, nach seinen Versuchen, durch Behandeln mit Alkalien die bei 99° schmelzende α-Chlorcroton-

[1]) Ann. Chem. 234, 201.

säure lieferte. Wislicenus hatte entweder keine Kenntniss von diesen Versuchen oder glaubte, dass dieselben keine Beachtung verdienten, und nachdem er die „flüssige Dichlorbuttersäure" entdeckt hatte, war der Glaube an die Existenz einer solchen Verbindung so fest geworden, dass selbst Melikoff, indem er in der allerletzten Zeit[1]) auf seine Säure zurückkommt, und den Schmelzpunkt nun auf 72°—73° erhöht, meinte, dieselbe sei identisch mit der bei 63° schmelzenden $\alpha\beta$-Dichlorbuttersäure, trotzdem er sich durch neue Zersetzungsversuche überzeugte, dass die α-Chlorcrotonsäure dabei als Hauptprodukt entsteht. Es lag aber auf der Hand, dass ein solcher fundamentaler Unterschied zwischen diesen Dichlorbuttersäuren nur durch die selbstständige Existenz beider Säuren zu erklären ist, und die Wichtigkeit der Melikoff'schen Beobachtungen für die Geschichte der Crotonsäuren veranlasste uns seine Versuche zu wiederholen.

α-Chlorcrotonsäure, aus Butylchloral bereitet, wird mit bei 0° gesättigter Salzsäure während 50 Stunden auf 100° erhitzt, wozu wir bemerken, dass es nöthig ist, einen grossen Ueberschuss von Chlorwasserstoff anzuwenden, um eine vollständige Addition zu bewerkstelligen. Auf je 5 Grm. Säure brachten wir in ein Rohr 80—90 Grm. bei 0° gesättigter Salzsäure; nach deren Erkalten wurde dann der Inhalt aller Röhren vereinigt und unter vermindertem Druck aus dem Wasserbade von dem Ueberschusse der Salzsäure befreit. Der Rückstand wurde dann getrocknet und durch Destillation im Vacuum gereinigt. Das Destillat ist vollkommen farblos und wird sogleich fest. Als Krystallisationsmittel brauchten wir, wie Melikoff, absoluten Aether, woraus grosse, gut ausgebildete schiefe Prismen sich absetzen. Diese wurden weiter aus trocknem Ligroin nochmals umkrystallisirt und schmolzen bei 78°, also 6° höher als Melikoff letzthin angegeben hat. Es ist durchaus nöthig, jede Spur von Feuchtigkeit abzuhalten, weil dadurch der Schmelzpunkt sehr erniedrigt werden kann.

Eine Chlorbestimmung in dieser Säure gab das erwartete Resultat:

0,1805 Grm. Substanz gaben, nach Carius behandelt, 0,3277 Grm. AgCl.

---

[1]) Ann. Chem. 266, 371.

	Berechnet für $CH_3-CHCl-CHCl-COOH$:	Gefunden:
Cl	45,22	44,91 %.

Wird diese $\alpha\beta$-Dichlorbuttersäure bei gewöhnlichem Druck erhitzt, so erleidet sie eine theilweise Salzsäureabspaltung; unter 20 Mm. Druck aber siedet sie ohne jede Zersetzung constant bei 131,5° (Bad 145°): somit unter gleichem Druck 7° höher als die Dichlorbuttersäure vom Schmelzp. 63°, aus Crotonsäure und Chlor gewonnen.

Diese Allo-$\alpha\beta$-Dichlorbuttersäure wurde nun ebenfalls auf ihr Verhalten gegen Alkalien in ganz derselben Weise geprüft, wie von Wislicenus empfohlen worden ist, und der wir uns für alle oben angeführten Versuche bedienten.

Nach der Trennung mittelst der Kaliumsalze wurden 90% an α-chlorcrotonsaurem Kalium gewonnen, während eine geringe Menge des allo-α-chlorcrotonsauren Salzes im alkoholischen Filtrate blieb; ein Resultat, welches die Angaben von Melikoff vollkommen bestätigt. Diese Säure giebt somit, wie alle bekannten $\alpha\beta$-Dihalogenbuttersäuren, bei der Zersetzung mit Natron ein Gemisch alloisomerischer Halogencrotonsäuren, und da die Bildungsweisen derselben keinen Zweifel an ihrer Auffassung als $\alpha\beta$-Derivat zulassen, so ist dies ein neuer Beweis, dass die Wislicenus'sche „flüssige Dichlorbuttersäure" aus der Liste bekannter Verbindungen zu streichen ist.

Da eine genaue Trennungsmethode für die zwei $\alpha\beta$-Dichlorbuttersäuren sehr wünschenswerth erschien, haben wir einige dahin zielende Versuche angestellt, ohne aber zu dem gehofften Resultat zu gelangen.

Die Baryumsalze beider Säuren sind im Wasser ausserordentlich leicht löslich, und werden beim Verdunsten über Schwefelsäure als strahlige Massen erhalten. Ebenso lösen sie sich nach allen Verhältnissen in absolutem Alkohol.

Die Calciumsalze besitzen ein ganz ähnliches Aussehen und sind in Wasser ebenso leicht löslich. Ein Unterschied jedoch bietet sich dar beim Auflösen in Alkohol. Während die Lösung des im Vacuum getrockneten Salzes im Falle der Allosäure längere Zeit klar bleibt, und nur beim Reiben eine Fällung darin entsteht, scheidet sich aus der Lösung des Calciumsalzes der bei 63° schmelzenden Dichlorbuttersäure nach kurzem Stehen plötzlich die ganze Menge als wasser-

freies Salz aus. Leider ist dieser Unterschied nicht verwendbar für eine Trennung, da es genügt, in die Lösung des ersteren Salzes eine Spur des zweiten zu werfen, um die Fällung hervorzurufen.

Addition von Bromwasserstoff zu den α-Bromcrotonsäuren.

Ein Weg schien angedeutet, um zu der reinen allo αβ-Dibrombuttersäure zu gelangen, denn dass die Wislicenus'sche „flüssige Säure" in dieselbe Kategorie wie die entsprechende flüssige Chlorsäure zu stellen ist, haben wir oben bewiesen, und das feste, bei 58°—59° schmelzende Additionsprodukt, welches wir gewonnen haben, gab stets bei der Zersetzung mit Natron ein derartiges Gemisch, dass man an der Einheitlichkeit des Körpers zweifeln durfte.

α-Bromcrotonsäure, durch wiederholte Krystallisation aus Ligroin gereinigt und bei 106° schmelzend, wurde mit dem fünffachen Gewicht bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure im Rohre auf 100° während 20 Stunden erhitzt.

Der krystallinische Röhreninhalt wurde mittelst der Pumpe abfiltrirt, und die Krystalle über Kalk in das Vacuum gestellt. Wenn vollständig trocken, schmilzt das Rohprodukt von 55°—62°; es wurde dann aus Ligroin umkrystallisirt. Die erste Krystallisation, eine geringe Menge schöner Nadeln, schmolz bei 70°. Durch weitere Reinigung wurde deren Schmelzpunkt auf 87° erhöht, wo er constant blieb und mit dem der schon bekannten αβ-Dibrombuttersäure übereinstimmt. Die zweite Fraction, aus den Mutterlaugen der vorigen, betrug weitaus die Hauptmenge und bildete kleine, Nadeln, die wie das Rohprodukt zwischen 50° und 60° schmolzen. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Ligroin stieg der Schmelzp. auf 58°—59° und konnte durch weitere Reinigungsversuche aus verschiedenen Lösungsmitteln, wie Schwefelkohlenstoff, Aether, Chloroform, nicht mehr verändert werden.

Eine Brombestimmung gab vollständig für Dibrombuttersäure stimmende Zahlen:

0,1452 Grm. der Säure lieferten 0,2215 Grm. AgBr.

	Berechnet für $CH_3-CHBr-CHBr-COOH$:	Gefunden:
Br	65,04	64,92 %

Diese Dibrombuttersäure ist in allen Lösungsmitteln bedeutend löslicher, als die bekannte bei 87° schmelzende Dibrombuttersäure.

In allen Eigenschaften stimmt sie überein mit der schon oben angeführten Verbindung, die durch Addition von Brom zu Allocrotonsäure gleichzeitig mit der normalen Dibrombuttersäure gebildet wird.

Ein ähnliches Gemisch, wie beim vorigen Versuch, erhielten wir durch Erhitzen der allo-α-Bromcrotonsäure mit Bromwasserstoffsäure. Bei längerem Stehen findet die Addition in der Kälte statt; durch Erhitzen auf 100° wird sie beschleunigt, in beiden Fällen aber entsteht wieder ein Gemisch, das sich, wie oben angegeben, in wenig bei 87° und in bei 58°—59° schmelzende Dibrombuttersäure trennen liess.

Eine Probe der bei 58°—59° schmelzenden Säure wurde mit überschüssigem Natron behandelt, und die entstandenen α-Bromcrotonsäuren mittelst ihrer Kaliumsalze getrennt, wobei folgende Verhältnisse gefunden wurden:

Unlösl. α-bromcrotonsaures Kalium . 44 %
Lösl. allo-α-bromcrotonsaures Kalium 56 %.

Es sind also diese Verhältnisse ungefähr dieselben, wie die, welche wir aus der bei derselben Temperatur schmelzenden, durch Addition von Brom zu Allocrotonsäure gewonnenen Dibromsäure erhalten haben, und es bleibt somit immer die Frage zu beantworten, ob diese Verbindung wirklich einheitlich ist.[1])

Um zu erfahren, inwiefern einfaches Erhitzen mit Bromwasserstoff auf $\alpha\beta$-Dibrombuttersäure einen Einfluss hat, haben wir neben obigem Versuch ein Rohr mit reiner, bei 87° schmelzender Säure und concentrirter Bromwasserstoffsäure beschickt und während 50 Stunden auf 100° erwärmt. Die abgeschiedenen Krystalle wurden ebenfalls mit Alkali in Bromcrotonsäuren übergeführt, von denen wir folgendes Verhältniss fanden:

α-bromcrotonsaures Kalium . . 27,4 %
allo-α-bromcrotonsaures Kalium 72,6 %.

Durch Erwärmen mit Bromwasserstoff ist somit ein Theil der ursprünglichen Verbindung in allo-$\alpha\beta$-Dibrombutter-

[1]) Es sind Versuche im Gange, durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf $\alpha\beta$-Oxybuttersäure eine Dibrombuttersäure darzustellen. A. M.

säure umgewandelt worden. Es ist gewiss eine bemerkenswerthe Thatsache, dass das Additionsprodukt von Brom zu fester Säure beim Erhitzen mit Bromwasserstoff zum Theil in die Allosäure übergeht, während bei den Crotonsäuren es gerade die Allosäure ist, die sich unbeständig gegen Halogenwasserstoff zeigt.

Umwandlungsversuche mit β-Chlorallo- und Allo-α-Bromcrotonsäure.

Friedrich[1]) hat im Laboratorium von Wislicenus die interessante Beobachtung gemacht, dass β-Chlorcrotonsäure beim Erhitzen „fast vollständig" in β-Chlorallocrotonsäure übergeht. Nachdem der eine von uns[2]) darauf hingewiesen hat, dass dieser Uebergang im Widerspruch mit den „positiv-negativen" Hypothesen von Wislicenus steht, hat letzterer[3]) diese Thatsache als einen „wirklich berechtigten Widerspruch" zugestanden, bezweifelt aber nun die völlige Richtigkeit der Friedrich'schen Beobachtungen, und kündigt neue Versuche darüber an. Nach Wislicenus würde, wenn die Umwandlung nur zum Theil vor sich ginge (und zwar nicht „die Hälfte der gesammten Masse") „die Erscheinung sich meiner Hypothese vollkommen und direct anpassen". Da nun 4 Jahre verstrichen sind, und nichts von den Wislicenus'schen Versuchen veröffentlicht wurde, so haben wir auch einige Versuche angestellt, die aber sich keineswegs der Hypothese von Wislicenus anpassen.

Je 3 Grm. reiner β-Chlorcrotonsäure vom Schmelzp. 94° wurden in Röhrchen eingeschlossen und deren je eines in Toluol-, in einem bei 130° siedenden Gemisch, in Xylol- und Cumoldampf erhitzt. Die im Toluolbade erwärmten Proben erlitten nur geringe Zersetzung, die Masse färbte sich wenig und beim Oeffnen war nur schwacher Druck vorhanden.

Die Temperatur des siedenden Xylols scheint schon bedeutend stärkere Zersetzung der Chlorcrotonsäure hervorzurufen, welche sich durch Färbung und bedeutenden Druck in den Röhren kund giebt.

---

[1]) Ann. Chem. **219**, 363.
[2]) Dies. Journ. [2] **38**, 13.
[3]) Ann. Chem. **248**, 353.

Die Versuche mit Cumol endlich lieferten ein Produkt, welches nach dem Erkalten nicht mehr erstarrte, und eine tiefbraune Färbung besass. Beim Oeffnen des Rohres entwichen Ströme von Kohlensäure, wenig Salzsäure und ein die Flamme grün färbendes Gas, wahrscheinlich Chlorpropylen.

Alle Erhitzungsproben wurden zur annähernden Bestimmung der gebildeten β-Chlorallocrotonsäure unter möglichst gleichen Verhältnissen mit Wasserdampf behandelt, Destillat und Rückstand mit Aether ausgezogen und die getrockneten Extracte gewogen.

Folgende Zusammenstellung giebt die Resultate der beschriebenen Versuche:

Erhitzt auf	Stunden	Gebildete β-Chlorallocrotonsäure Schmelzp. 59°	Unveränderte Chlorcrotronsäure	Verlust durch Zersetzung
111°	35	40 %	51 %	9 %
130°	35	80 %	5 %	15 %
139°	17	72 %	8 %	20 %
164°	9	56 %	10 %	34 %
164°	15	48 %	5 %	47 %

Als Ergänzung zu diesen Versuchen haben wir auch die β-Chlorallocrotonsäure 18 Stunden lang auf 139° erwärmt, dabei wohl eine schwache Zersetzung, aber keine Rückverwandlung in die bei 94° schmelzende β-Chlorcrotonsäure beobachten können. Es dürfte wohl sehr zweifelhaft sein, ob eine gänzliche Ueberführung von β-Chlorcroton- in β-Chlorallocrotonsäure zu erreichen ist, ganz abgesehen von der Zersetzung in Kohlendioxyd und Chlorpropylen. Vielleicht giebt es eine Temperatur zwischen 111° und 130°, wo eine noch grössere Ausbeute an umgewandelter Säure zu erzielen wäre, aber es geht zur Genüge aus obigen Versuchen hervor, dass diese Reaction der Ansicht von Wislicenus widerspricht. Solche nur theilweise Ueberführung von Verbindungen, wie Allocrotonsäure und β-Chlorcrotonsäure, trotzdem dass dieselbe nicht eine gegenseitige ist, deutet auf eine Art chemischen Gleichgewichts, wobei man annehmen müsste, dass gewisse verschiedenartige Moleküle zu einander eine dem vollständigen Uebergange widerstrebende Anziehung ausüben.

Ungleich glatter als bei der β-Chlorcrotonsäure geht die Umwandlung bei der Allo-α-Bromcrotonsäure vor sich.[1]) Wir haben zwei Röhrchen mit je 1 Grm. reiner Säure beschickt und diese in siedendem Xylol erhitzt. Die Flüssigkeit färbte sich etwas braun, beim Oeffnen der Röhre war aber kein Ueberdruck zu bemerken. Eine Probe der herausgenommenen Säure schmolz bei ca. 104°. Beide wurden nun je in 10 Grm. absolutem Alkohol aufgelöst und mit 10 procent. alkoholischer Kalilauge neutralisirt.

Es fielen starke Niederschläge aus, die filtrirt, getrocknet und gewogen wurden.

Probe I., während 10 Stunden auf 139° erwärmt, lieferte an unlöslichem Kaliumsalz 1,18 Grm., entsprechend . . . . . 94 %.
Probe II., während 15 Stunden auf 139° erwärmt, ergab 1,25 Grm. unlösliches Kaliumsalz, entsprechend . . . . . 99 %.

Im Gegensatz zu allen oben angeführten ähnlichen Umsetzungen scheint Allo-α-bromcrotonsäure leicht und vollständig in die bei 106° schmelzende alloisomerische Säure überzugehen.

4. Ueber die Bildung von fester Crotonsäure bei der Reduction von allo-α-Brom- und -Chlorcrotonsäure;

von

Arthur Michael.

Vor einigen Jahren haben H. Pendleton und ich[2]) die überraschende Beobachtung gemacht, dass allo-α-Bromcrotonsäure mittelst Natriumamalgam glatt in feste Crotonsäure überführbar ist, während man doch die Entstehung von flüssiger Crotonsäure hätte erwarten sollen. Wir bemerkten ferner, dass bei der entsprechenden Chlorsäure ähnliche Vernältnisse in dieser, sowie anderer, Beziehung stattfinden, führten aber an, dass diese Versuche nicht abgeschlossen waren.[3]) In meiner ersten Kritik[4]) der Wislicenus'schen Broschüre wurde hervorgehoben, dass diese Beobachtungen im Widerspruch mit der van't Hoff'schen Hypothese

[1]) Dies. Journ. [2] 38, 1. [2]) Das. S. 2. [3]) Das. S. 4.
[4]) Das. S. 11.

sind, und da die feste Crotonsäure ebenfalls aus den α-Halogensäuren gebildet wird, so war man berechtigt anzunehmen, dass die Halogensäuren eigentlich Derivate der festen Crotonsäure seien. J. Wislicenus[1]) hat die allo-α-Chlorcrotonsäure (α-Chlorisocrotonsäure) in einer späteren Arbeit ebenfalls mit Natriumamalgam reducirt und glaubte, neben sehr wenig Buttersäure, die Bildung von nur flüssiger Crotonsäure bewiesen zu haben.

In seiner „Antikritik" führt Wislicenus[2]) weiter an, dass er die Beobachtungen betreffend die Bildung von fester Crotonsäure aus α-Bromsäure bestätigen könne, dass aber, wenn man in verdünnter saurer Lösung reducire, ziemlich grosse Mengen von flüssiger Crotonsäure neben der festen Säure gebildet werden. Wislicenus hat meine Angabe über die Bildung von fester Crotonsäure aus der allo-α-Chlorcrotonsäure in einer Weise behandelt, wie es glücklicher Weise selten bei wissenschaftlichen Discussionen vorkommt, denn unter Anderem behauptet er: „Hätte nur Michael, anstatt einfach anzunehmen, die α-Chlorisocrotonsäure werde durch Natriumamalgam ebenfalls in feste Crotonsäure übergeführt, den Versuch wirklich ausgeführt, er würde obigen Satz nicht geschrieben haben."[3]) Die Sache lag aber folgendermassen: Pendleton und ich bekamen zunächst eine Flüssigkeit, die bei längerem Stehen im Vacuum allmählich zum Theil erstarrte, und die ausgeschiedenen Krystalle waren nichts anderes als feste Crotonsäure. Da dieselben anscheinend einen bedeutenden Theil des Reductionsproduktes ausmachten, so habe ich nicht gezögert anzugeben, dass feste Crotonsäure bei dieser Reduction gebildet wird, nicht aber, wie dies Wislicenus mir zuschreibt, dass dieselbe als einziges Produkt entsteht. Die Angabe, dass unsere Versuche über die Chlorsäure nicht vollendet waren, bezog sich gerade auf die nebenbei entstehende flüssige Säure, die wir zur Zeit nicht näher untersucht hatten. Es ist ersichtlich, dass die Angabe von Wislicenus, es bilde sich allein die flüssige Crotonsäure, unmöglich richtig sein kann, da Pendleton und ich das Reductionsprodukt auf ähnliche Weise darstellten, und, trotzdem wir dasselbe nie

[1]) Ann. Chem. 248, 290. [2]) Das. S. 352. [3]) Das. S. 352.

erhitzten, gewannen wir daraus beträchtliche Mengen von fester Crotonsäure. Die oben angegebene Methode der Trennung von fester und flüssiger Crotonsäure vermittelst ihrer Natriumsalze ermöglichte eine Entscheidung zwischen diesen auseinander gehenden Angaben, und veranlasste mich, die Reduction von allo-α-Brom- und Chlorcrotonsäure von neuem zu untersuchen.

Da Wislicenus die glatte Bildung von fester Crotonsäure bei der Reduction von allo-α-Bromcrotonsäure in alkalischer Lösung nicht bestreitet, so war kein Grund vorhanden, diese Versuche zu wiederholen, dagegen habe ich die Reduction dieser Säure in saurer Lösung möglichst genau nach Wislicenus, soweit seine spärlichen Angaben hierüber es gestatten, wiederholt.

20 Grm. zwischen 91°—92° schmelzende allo-α-Bromcrotonsäure[1]) wurden in 800 Grm. Wasser gelöst, die Lösung durch fliessendes Wasser auf etwa 10° kalt gehalten und, während 15 Stunden, 2240 Grm. 1procent. Natriumamalgam (4 At. Na zu 1 Mol. Säure) in der Weise zugesetzt, dass man zuerst 5 Ccm. einer 20procent. Lösung von Schwefelsäure, und darauf 36 Grm. des Amalgams zufügte, und diese Operation wiederholte, bis alles Amalgam verbraucht war. Während der Reduction ist die Lösung stets durch überschüssige Schwefelsäure schwach sauer gewesen. Die Reduction ging sehr langsam von statten, da weitaus der Haupttheil des entstehenden Wasserstoffs entwich, nach kurzer Zeit konnte man aber den Geruch nach Buttersäure bemerken. Eine kleine Portion der Flüssigkeit wurde stark angesäuert und mit Aether ausgezogen; es zeigte sich aber, dass das Produkt noch stark bromhaltig war. Nun wurden abermals 1120 Grm. Amalgam (2 Mol.) portionsweise, unter vorherigem

[1]) Zur Darstellung der bei 87° schmelzenden Dibrombuttersäure haben Norton und ich früher die Crotonsäure in Schwefelkohlenstoff gelöst, wobei man relativ grössere Mengen des Lösungsmittels gebrauchen muss. Es ist aber in diesem Fall dies nicht nothwendig, sowie auch bei anderen Additionen, wenn das Additionsprodukt in dem angewandten Lösungsmittel löslich ist. Man hat nur die Crotonsäure zu pulverisiren, dieselbe mit wenig Schwefelkohlenstoff zu übergiessen (oder in heissem CS_2 zu lösen und die Lösung erkalten zu lassen) und mit CS_2 verdünntem Brom unter Belichtung zufliessen zu lassen.

Zusatz von Schwefelsäure, zugefügt; und da die aus einer neuen Probe ausgezogene Säure nur Spuren von Brom anzeigte, wurde die ganze, sehr nach Buttersäure riechende Flüssigkeit nach starkem Ansäuern mehrmals mit Aether ausgezogen, der Auszug mit Natriumsulfat getrocknet, und die nach dem Erhitzen im Wasserbad rückständige Lösung bis zu annähernd constantem Gewicht im Vacuum getrocknet, wobei sie zum Theil erstarrte. Dieselbe wurde nun in zwanzigfacher Menge 99—99,5 procent. Alkohol gelöst, und mit einer 10 procent. absolut alkoholischen Lösung von Natronhydrat derartig neutralisirt, dass sie sowohl rothes Lackmuspapier schwach bläute, als blaues Lackmuspapier schwach röthete. Es fiel sogleich ein starker Niederschlag aus, welcher nach mehrstündigem Stehen auf ein gewogenes Filter gebracht, gut ausgewaschen und bei 100° getrocknet wurde. Das Filtrat wurde zuerst im Wasserbad erhitzt, bis der grösste Theil des Alkohols verjagt war, alsdann im Vacuum bei 100°, bis das Gefäss ein constantes Gewicht besass, und nun wieder die zwanzigfache Menge absoluten Alkohols zugefügt. Nach fünftägigem Stehen wurde die vorher möglichst fein unter Alkohol zerriebene Krystallkruste wieder auf ein gewogenes Filter gebracht und bei 100° getrocknet. Aus dem Gesammtgewicht des erhaltenen Natriumsalzes wurde berechnet, dass 88 % der neutralisirten Masse aus fester Crotonsäure bestand. Der Niederschlag enthielt aber jedenfalls etwas buttersaures Natrium, welches sich in etwa 30 Thle. Alkohol auflöst und vielleicht auch Spuren von allocrotonsaurem Salze, denn, in Wasser aufgelöst, wurde nach Ansäuern und Ausziehen mit Aether eine Säure erhalten, welche im Vacuum nicht ganz erstarrte; es blieb eine sehr geringe Quantität Oel, während die Krystalle sich als feste Crotonsäure erwiesen.

Nach Verjagen des Alkohols vom Filtrat wurde aus dem geringen Rückstand die Säure isolirt, und der Versuch gemacht, durch Fractioniren im Vacuum die etwa gebildete flüssige Crotonsäure zu isoliren. Unter 20 Mm. Druck gingen aber zwischen 65°—85° nur 5 Tropfen einer Flüssigkeit über, und, obwohl unter diesen Umständen von einem nur einigermassen genauen Siedepunkt gar nicht die Rede sein konnte, musste diese Fraction doch alle flüssige Crotonsäure enthalten. Dieselbe roch übrigens stark nach Buttersäure, und ihre geringe

Menge genügte nicht zur Entscheidung, ob etwas Allocrotonsäure darin enthalten war oder nicht.

Beim weiteren Erhitzen des Fractionskolbens ging sehr wenig einer krystallinischen Substanz über, worauf das Thermometer schnell stieg und eine weitere Menge eines festen Körpers überdestillirte. Dieselbe war noch etwas bromhaltig, aber die erhaltene Menge genügte nicht, um eine reine Substanz daraus zu gewinnen. Es scheint demnach, dass neben fester Crotonsäure als Hauptprodukt, und etwas Buttersäure, eine bedeutend höher siedende Säure bei der Reduction von allo-α-Bromcrotonsäure in saurer Lösung gebildet wird. Ich habe den Versuch mit 10 Grm. Bromsäure wiederholt, indem 8 At. Natrium zur Reduction angewandt wurden, wobei jede Spur Brom entfernt war. Auch in diesem Fall wollte es mir nicht gelingen, die Bildung von flüssiger Crotonsäure nachzuweisen, und ich glaube daher, dass bevor man die Angaben von Wislicenus als richtig ansehen darf, derselbe die Methoden genau beschreiben muss, wonach es gelingen soll, die Allocrotonsäure aus dem Reductionsprodukt zu isoliren oder selbst nachzuweisen; jedenfalls kann es sich nur um Spuren handeln.

Bei der Reduction der allo-α-Chlorcrotonsäure übergoss Wislicenus[1]) 20 Grm. der Säure mit Wasser und brachte unter Abkühlen portionsweise 400 Grm. (2 At. Natrium auf 1 Mol. Säure) 4 procent. Natriumamalgam hinzu. Beim Destilliren der erhaltenen flüssigen Säure ging sehr wenig zwischen 162°—170°, weitaus die Hauptmasse zwischen 170°—175° und eine geringe Menge von 175°—183° über, deren letzter Theil erstarrte. Durch dreimaliges Rectificiren soll es ihm gelungen sein, die flüssige Crotonsäure so rein zu erhalten, dass sie „von 172° bis 173° bis auf eine geringe Spur fester Crotonsäure überging.“ Sehr befremdend erscheint es, dass Wislicenus die Entstehung von fester Crotonsäure bei dem ersten Rectificiren der Wirkung der Wärme auf die flüssige Säure zuschreibt, während er die spätere Fraction destilliren konnte, unter Bildung von nur einer geringen Spur der festen Säure.

[1]) Ann. Chem. 248, 290.

Ich habe nun zuerst genau nach den Angaben von Wislicenus verfahren mit dem Unterschied, dass ich 10 Grm. Chlorsäure anwandte, welche mit 100 Grm. H_2O übergossen wurden. Beim Wägen der reducirten Säure fand ich, dass dieselbe $1^1/_2$ Grm. mehr wog, als die Theorie erforderte, und in der That enthielt das Produkt noch bedeutende Mengen von Chlor. Die Säure wurde daher mit Wasser übergossen, worin sie sich auflöste, und mit 50 Grm. 4procent. Natriumamalgam behandelt. Auch die zweimal behandelte Säure zeigte Spuren von Chlor, die ich übersehen zu dürfen glaubte, und es wurde aus der Masse durch Scheidung der Natriumsalze die feste Crotonsäure zu trennen gesucht. Es gelang in der That sehr leicht, die Anwesenheit von bedeutenden Mengen fester Crotonsäure nachzuweisen, aber ich theile die weiteren Einzelheiten dieses Versuches nicht mit, da beim Destilliren der aus dem löslichen Salze dargestellten Säure und Prüfung der Fractionen auf Chlor sich durchweg nicht unbedeutende Mengen des Halogens zeigten.

Beim zweiten Versuch habe ich 10 Grm. Säure mit 70 Grm. Wasser übergossen und während zwei Tage allmählich, unter Abkühlung auf 10^0—12^0, 200 Grm. 4procent. Natriumamalgam hinzugefügt. Da bei der Bearbeitung einer Probe ein noch stark chlorhaltiges Produkt erhalten wurde, so habe ich noch 100 Grm. Amalgam zugesetzt, und als noch Spuren von Chlor angezeigt wurden, setzte ich abermals die gleiche Quantität von Amalgam hinzu. Erst dann gelang es, ein ganz chlorfreies Präparat zu erhalten.[1]) Bei der Bearbeitung der reducirten Säure nach der Natriumsalzmethode gewann ich 3,4 Grm. schwer lösliches und 2,7 Grm. leicht lösliches Natriumsalz. Aus dem schwer löslichen Salz konnte mit Leichtigkeit die feste Crotonsäure erhalten werden, beigemengt war etwas ölige Säure, die sehr stark nach Buttersäure roch.[2]) Aus dem leicht löslichen Salz wurde die flüssige,

---

[1]) Es wäre sehr wünschenswerth, wenn Wislicenus die Einzelheiten seiner Versuche noch näher mittheilen wollte, sonst wird man sicherlich nicht dazu gelangen, die Chlorsäure mit 2 Mol. Natrium völlig zu reduciren, was mir überhaupt sehr zweifelhaft erscheint.

[2]) Ganz reines crotonsaures Natrium wird man wohl erhalten, wenn die Niederschläge mit der 20 fachen Menge Alkohol ausgezogen werden.

stark nach Buttersäure riechende Säure isolirt, und unter 17 Mm. Druck im Vacuum destillirt. Etwas mehr als die Hälfte der Flüssigkeit ging zwischen 60°—90° über; im Kolben blieb eine Masse, welche beim Stehen zum Theil krystallisirte. Die flüssige Fraction zwischen 60°—90° konnte die Butter- und die Allocrotonsäure enthalten. Von einer Trennung mittelst Destillation musste ich, der geringen Menge wegen, absehen; und ich habe bis jetzt vergeblich nach einer Methode gesucht, um diese Säuren auf nassem Wege zu trennen. Das Calciumsalz der Buttersäure löst sich bekanntlich in der Wärme in etwa 6 Thln. Wasser auf, während das allocrotonsaure Calcium in etwa 2 Thln. löslich ist; aber man müsste grössere Quantitäten des Gemisches haben, um eine selbst annähernde Trennung desselben auf diese Weise zu bewirken. Vielleicht liesse sich, nach schärferem Fractioniren, ein ungefähres Bild von dem relativen Verhältniss der Säuren durch Titriren mit einer Bromlösung von bekanntem Gehalt gewinnen.

Nach diesen Versuchen glaube ich noch sehr entschieden, entgegen der Ansicht von Wislicenus, dass meine älteren Angaben ganz richtig sind; und dass jedenfalls viel mehr feste als flüssige Crotonsäure bei der Reduction von allo-α-Chlorcrotonsäure gebildet wird. Ich möchte weiter hervorheben, dass ich, vor der Hand, die Destillationsversuche und die Analyse von Wislicenus nicht als endgültigen Beweis für die Bildung von flüssiger Crotonsäure bei dieser Reduction ansehen kann.

5. Zur Kenntniss der Addition von Brom und Chlor zu fester Crotonsäure;

von

Helen Abbott Michael.

Nachdem J. Wislicenus[1]) die Configuration der α-Brom- und Chlorcrotonsäure vermittelst seiner Hypothese entwickelt hatte, wurde von A. Michael[2]) darauf hingewiesen, dass bei der consequenten Anwendung dieser Annahme auf bekannte Thatsachen nicht weniger als drei verschiedene Configurationen für jede dieser Säuren gleich berechtigt waren. In seiner speciellen Arbeit über die Crotonsäuren[3]) und seiner „Antikritik“[4]) kommt Wislicenus auf die discutirte Frage zurück, und sucht auf Grund ausgedehnter Versuchsreihen über die Addition von Brom und Chlor zu fester Crotonsäure unter verschiedenen Bedingungen und unter Aufstellung der neuen, für diesen Zweck ersonnenen Annahme der „unfertigen“ Moleküle[5]) seine früheren Erklärungen aufrecht zu halten. Wollte man aber auch der neuen Hypothese zustimmen, und die angeführten experimentellen Versuche als zutreffend ansehen, so wären die Configurationen von Wislicenus selbst dann nicht durchführbar, denn er hat bei seinen Betrachtungen übersehen, dass es sich bei den betreffenden Reactionen nicht um freie Säuren, sondern um Salze derselben handelt, und seine Annahmen standen direct im Widerspruch mit sehr einfachen und bekannten Auffassungen analoger Reactionen.[6])

Nach Wislicenus sind die α-Brom- und die α-Chlorcrotonsäure „abnorme“ Zersetzungsprodukte der $\alpha\beta$-Dibrom-, resp. Dichlorbuttersäure, und verdanken ihre Entstehung dem Einfluss der Wärme, und er behauptete, dass reine $\alpha\beta$-Dichlorbuttersäure in der Kälte „keine Spur“ von α-Chlorcrotonsäure liefert. Es ist aber oben bewiesen worden, dass diese Dichlorbuttersäure eine beträchtliche Menge von α-Chlorcrotonsäure in der Kälte liefert, und dass das relative Bildungsverhältniss derselben auch in der Wärme das gleiche ist, und

[1]) Räuml. Anord. S. 41—45.
[2]) Dies. Journ. [2] **38**, 7—11.
[3]) Ann. Chem. **248**, 281. [4]) Das. S. 344. [5]) Das. S. 328.
[6]) A. Michael, dies. Journ. [2] **40**, 30—34.

es war kein Grund vorhanden, die Wislicenus'schen Versuche über die Addition bei erhöhter Temperatur zu wiederholen, weil seinen, unter einander nicht übereinstimmenden, Resultaten eigentlich keine Beweiskraft zukommt, und schon die bedeutend grössere Chlorwasserstoffentwicklung, die unter solchen Bedingungen vor sich geht, mahnte gegen das Heranziehen solcher Versuche für theoretische Schlüsse. In Betreff des vereinzelten Versuchs der Bromaddition ohne Abkühlen wird unten nachgewiesen, dass demselben kein Werth beizulegen ist. Dagegen war es von Interesse, auf die Wislicenus'schen Versuche über den Einfluss des mehr oder weniger schnellen Zusatzes des Halogens auf die relativen Mengen der gebildeten alloisomerischen $\alpha\beta$-Dihalogenbuttersäuren näher einzugehen.

Es wurden zuerst qualitative Versuche angestellt über die Rolle welche das Licht bei der Bromaddition spielt, und inwiefern das ölige Nebenprodukt, welches Wislicenus für allo-$\alpha\beta$-Dibrombuttersäure gehalten hat, hiermit in Verbindung steht. 10 Grm. reine feste Crotonsäure wurden in zwanzigfacher Menge gereinigten Schwefelkohlenstoffs gelöst, das Gefäss an einen dunkeln Ort gestellt, und tropfenweise die theoretische Menge mit CS_2 verdünnten Broms (18,6 Grm.) zugesetzt. Gewöhnlich, selbst im schwach zerstreuten Licht, bemerkt man, dass ein nicht unbedeutender Antheil des Broms sogleich beim Eintritt in die Lösung sich entfärbt, aber bei diesem Versuch war von einer Entfärbung nichts zu sehen; nach Zusatz von wenigen Tropfen der Bromlösung hatte die Crotonsäurelösung die Farbe des Broms angenommen. Nachdem alles Brom zugesetzt war, blieb die Lösung mehrere Tage an demselben Ort, und da beim Stehen die Farbe der Lösung nicht abnahm, so wurde das Lösungsmittel verjagt und die nach längerem Stehen abgeschiedenen Krystalle von dem dicken Oel getrennt. Sehr bemerkbar war die Bildung von Bromwasserstoff, und zwar in bedeutender Menge, was auf eine Substitutionswirkung des Halogens hindeutete. Die Krystalle wogen 17 Grm. und bestanden aus bei 87° schmelzender $\alpha\beta$-Dibrombuttersäure. Das Oel hatte einen sehr üblen, an Chlorschwefel erinnernden Geruch, und enthielt noch $\alpha\beta$-Dibrombuttersäure, da durch Behandeln desselben mit

überschüssigem Kali α-Bromcrotonsäure gewonnen werden konnte. Die Addition von Brom zu Crotonsäure im halb dunkeln Licht wurde mehrfach unter etwas abgeänderten Bedingungen wiederholt, und stets ein ähnliches Resultat erhalten. Es wurden nun 5 Grm. Säure in CS_2 gelöst und 1,9 Grm. Brom (etwa ein Fünftel der Theorie) auf einmal zugesetzt, und die Flasche in halb dunkles Licht gestellt. Nach zehnstündigem Stehen besass die Lösung noch die Farbe des Broms, und sie wurde nun in helles zerstreutes Licht gestellt, wobei sogleich bemerkt wurde, dass eine Entfärbung der Lösung, und zwar zuerst am Boden der Flasche, anfing. Nach kurzer Zeit war die Lösung ganz entfärbt, und es wurde nun jedesmal ein neues Fünftel Brom erst nach Entfärbung der Lösung zugesetzt. Bromwasserstoff hatte sich auch bei diesem Versuch gebildet, aber in weit geringerer Menge, als bei den vorangehenden Versuchen. Das Additionsprodukt wog 14,1 Grm. (Theorie 14,3 Grm.) und bestand zum weitaus grössten Theil aus harten Krystallen neben sehr wenig Oel. Bei einem anderen Versuch wurde die Lösung auf -17^0 abgekühlt, dem hellen zerstreuten Licht ausgesetzt und nun auf einmal die nöthige Menge mit CS_2 verdünnten und ebenfalls abgekühlten Broms hinzugefügt. Bei diesem Versuch wurden 14 Grm. einer harten Krystallmasse erhalten, ohne dass selbst eine Spur des Oels gebildet worden war. Ein weiterer Versuch wurde nun unter Anwendung von reinem Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel im hellen Licht und unter Abkühlung ausgeführt, und die theoretische Menge des Additionsprodukts, ohne Bildung einer Spur des Oels, und nur von sehr wenig Bromwasserstoff, erhalten.

Nachdem nun die Bedingungen zu einer glatten Addition ermittelt waren, konnte ich zur quantitativen Untersuchung des Vorganges übergehen. Die käufliche Crotonsäure ist stets etwas verunreinigt, und wird am leichtesten gereinigt durch Umkrystallisiren aus heissem Ligroin und durch Destillation der Krystalle, indem man die zwischen 180^0—181^0 siedende Fraction besonders auffängt. Dieser Antheil schmilzt bei 72^0, obwohl er schon etwa ein Grad niedriger zu erweichen anfängt. Um überhaupt vergleichbare Resultate über den Einfluss des schnellen oder langsamen Zutritts des Broms zu erhalten, muss man vor Allem dafür sorgen, dass die zu vergleichenden

Produkte zur gleichen Zeit und unter ganz gleichen Bedingungen aufgearbeitet werden. Es wurde daher bei jeder der fünf Versuchsreihen der Versuch, wobei die gange Menge des Halogens auf einmal zugesetzt wurde, erst angestellt, nachdem das letzte Fünftel des Broms bei dem Versuch mit langsamem Bromzusatz zugefügt war, und nach Entfärbung die Produkte der beiden Versuche gleichzeitig und unter absolut gleichen Bedingungen aufgearbeitet. Die Verhältnisse der ersten Versuchsreihe werden eingehender beschrieben, und zu den anderen nur dann Bemerkungen gemacht, wenn abweichende Resultate bemerkt worden sind.

I. 3 Grm. Crotonsäure wurden in 45 Grm. reinem CCl_4 gelöst, die Lösung in Eis abgekühlt, und auf einmal 5,6 Grm. Brom (Theorie 5,58 Grm.) zugesetzt. Die Lösung wurde nun den directen Sonnenstrahlen ausgesetzt, wobei fast sogleich die Bildung einer weissen Wolke von Bromwasserstoff im obern Theil der Flasche zu bemerken war, die nach kurzem Stehen verschwand. Die stets abgekühlte Lösung war in weniger als einer Stunde ganz entfärbt, und beim Oeffnen der Flasche konnte man erst beim Ausgiessen der Flüssigkeit eine Spur Bromwasserstoff bemerken. Der Tetrachlorkohlenstoff wurde unter etwa 15 Mm. Druck zuerst bei gewöhnlicher Temperatur abdestillirt, zuletzt kurze Zeit auf 35° erwärmt, und die rückständige, ganz feste sowie weisse, krystallinische Masse mit reinem Aether in eine tarirte Krystallisirschale gespült. Die Schale wurde im Vacuum über geschmolzenem $CaCl_2$ und Paraffin unter beständigem Absaugen gelinde auf- und nieder bewegt, wobei der Aether in kurzer Zeit vertrieben wurde, und die Krystallmasse über $CaCl_2$ und Paraffin, nicht über H_2SO_4, da dadurch ein nicht unbedeutender Verlust an Dibromsäure stattfindet, so lange in einem partiellen Vacuum gelassen, bis nach zwölfstündigem Stehen ein Verlust von nur etwa 0,005 Grm. zu bemerken war. Das Produkt, eine ganz harte Krystallmasse, wurde mit 10 Grm. Wasser übergossen, in Eiswasser gestellt und allmählich so viel einer normalen Kalilösung zugetropft, dass auf 1 Mol. der Säure $2^1/_2$ Mol. KOH kamen. Nach zwölfstündigem Stehen in der Kälte wurde mit 20 procent. H_2SO_4 stark angesäuert, und fünfmal mit reinem Aether ausgezogen. Da

Wislicenus nicht anführt, ob er bei seinen Versuchen den ätherischen Auszug getrocknet hat, so wurden bei dieser Versuchsreihe derselbe ohne Weiteres gelinde erwärmt, bis der grösste Theil des Aethers abdestillirt war, der abdestillirte Aether aus einem anderen Siedekolben nochmals überdestillirt, da sehr wenig Bromcrotonsäure bei dem ersten Abdestilliren mit übergeht, und die ätherische Lösung, wie schon oben beschrieben worden ist, in das Vacuum gestellt. Das feste Gemisch der α-Bromcrotonsäuren wurde in 100 Ccm. absoluten Alkohols gelöst, und die Lösung sofort mit einer alkoholischen Lösung von Kalihydrat neutralisirt. Nach zwölfstündigem Stehen wurde von dem abgeschiedenen, von Wislicenus als rein angenommenen α-bromcrotonsauren Kalium abfiltrirt, der Niederschlag bei 100° getrocknet, und das alkoholische Filtrat zur Trockne eingedampft und ebenfalls bei 100° getrocknet.

Bei dem zweiten Versuch in dieser Reihe wurde das gleiche Verhältniss von Säure und Lösungsmittel angewandt, die Lösung auf ungefähr 10°—12° gehalten und nach jedem Tage ein Fünftel der Brommenge auf einmal zugesetzt. Die Flasche wurde in so zerstreutes Licht gestellt, dass die Addition nur langsam vor sich ging. Bis zur letzten Addition hat sich jedesmal die Lösung ganz entfärbt, und eine fast farblose Lösung wurde auch zuletzt erhalten, als die Lösung unter Abkühlung $^1/_2$ Stunde dem Sonnenlicht ausgesetzt wurde. Es wurde die Bildung einer sehr kleinen Menge eines unlöslichen Oels bemerkt, dessen Entstehung beim ersten Versuch ausblieb; auch hatte sich bedeutend mehr, obwohl nicht sehr viel, Bromwasserstoff gebildet.

II. Bei der zweiten Versuchsreihe wiederholten sich dieselben Erscheinungen, und der einzige Unterschied in der Bearbeitung der Additionsprodukte bestand darin, dass die ätherischen Lösungen der Säuren, wie auch in den folgenden Reihen, mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet waren, wobei zu bemerken ist, dass man das Salz mehrmals mit Aether auswaschen muss, da kleine Mengen der Säure leicht zurückgehalten werden.

III. Die dritte Reihe wurde bei sehr nebeligem Wetter ausgeführt, und obwohl die Lösung beim ersten Versuche direct vor dem Fenster stand, und zwar bei etwa 10°—12°, ver-

gingen vier Tage, bevor die sonst in weniger als einer Stunde stattfindende Entfärbung erfolgte. Dieselbe Erscheinung wurde beim zweiten Versuch beobachtet; es war z. B. am dritten Tag die Lösung noch sehr stark von freiem Brom gefärbt, aber als dann blauer Himmel sich zeigte, fand die Entfärbung in kurzer Zeit statt. Bei diesen Versuchen schieden sich aus dem alkoholischen, allo-bromcrotonsaures Natrium enthaltenden Filtrate würfelförmige Krystalle aus, die aus Bromkalium bestanden, eine Erscheinung, die ich in keiner anderen Reihe beobachtete; wohl aber ist zu bemerken, dass das Gemisch der Bromcrotonsäuren vor der Neutralisation durch einen Zufall vier Stunden lang in alkoholischer Lösung blieb.

IV. und V. Die vierte und die fünfte Reihe verliefen ganz wie schon beschrieben worden ist, es wurde stets ein ganz festes Additionsprodukt erhalten. Bei allen diesen Versuchen zeigte sich, dass die Addition am glattesten vor sich ging, wenn man die stark abgekühlte Lösung direct in das Sonnenlicht stellte, und sie bestätigten die frühere Beobachtung, dass, je schneller dieselbe stattfand, desto weniger Bromwasserstoff gebildet wird.

Tabelle I.

Resultate der fünf Versuchsreihen.

Versuchsreihen	Art des Bromzusatzes	Dibrombuttersäuren	Monobromcrotonsäuren	α-bromcrotonsaures Kalium	allo-α-bromcrotonsaures Kalium	Gesammtmenge d. Kaliumsalze
		Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.
Theorie	—	8,5814	5,7556	—	—	7,0814
I.	auf einmal	8,4036	5,6274	0,6377	6,1847	6,8224
	portionsweise	8,3555	5,5029	0,6741	5,9277	6,6018
II.	auf einmal	8,5218	5,5591	0,4616	6,3863	6 9479
	portionsweise	8,4072	5,4448	0,4951	5,8176	6 3122
III.	auf einmal	8,4878	5,7518	0,4160	6,6301	7,0347
	portionsweise	8,4139	5,5498	0,4486	6,0180	6,4666
IV.	auf einmal	8,4483	5,6439	0,6660	6,0875	6,7538
	portionsweise	8,3815	5,5016	0,4855	6,0072	6,4927
V.	auf einmal	8,5408	5,6086	0,4983	6,4186	6,9169
	portionsweise	8,3110	5,5418	0,5131	6,3878	6,9009

Tabelle II.

Berechnete Werthe aus obigen Resultaten.

Versuchsreihen	Art des Bromzusatzes	Relative Verhältnisse des erhaltenen α-bromcrotons. Kalium	Relative Verhältnisse des erhaltenen allo-α-bromcrotons. Kalium	Verhältnisse des α-bromcrotons. Kalium auf 100 Thle. theoret. Ausbeute
I.	auf einmal	9,34	90,66	9,00
	portionsweise	10,21	89,79	9,51
II.	auf einmal	6,64	93,36	6,52
	portionsweise	7,84	92,16	6,99
III.	auf einmal	5,91	94,09	5,08
	portionsweise	6,93	93,17	6,32
IV.	auf einmal	9,86	90,14	9,40
	portionsweise	7,47	92,53	6,85
V.	auf einmal	7,20	92,80	7,03
	portionsweise	7,43	92,57	7,24

Tabelle III.

Analytische Resultate.

Versuchsreihen	Art des Bromzusatzes	Angew. Menge α-bromcrotons. Kalium	Erhalt. Menge K_2SO_4	Angew. Menge allo-α-bromcrotonsaures Kalium	Erhalt. Menge K_2SO_4	Kaliumgehalt α-bromcrotons. Kalium	Kaliumgehalt allo-α-bromcrotons. Kalium
		Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Proc.	Proc.
Theorie	—	—	—	—	—	19,20	19,20
I.	auf einmal	0,2157	0,1060	0,2810	0,1273	22,06	20,32
	portionsweise	0,3501	0,1881	0,4311	0,1984	24,12	20,63
II.	auf einmal	0,1575	0,0693	0,4897	0,2109	19,75	19,34
	portionsweise	0,1385	0,0605	0,2205	0,0965	19,61	19,64
III.	auf einmal	0,0827	0,0362	0,6318	0,2795	19,65	19,85
	portionsweise	0,0915	0,0405	0,7025	0,3235	19,86	20,67
IV.	auf einmal	0,1385	0,0660	0,9101	0,4052	21,39	19,98
	portionsweise	0,1010	0,0445	0,3295	0,1480	19,78	20,16
V.	auf einmal	0,2142	0,0939	0,2758	0,1215	19,68	19,76
	portionsweise	0,2713	0,1191	0,1849	0,0837	19,73	20,32

Zu diesen analytischen Resultaten ist zu bemerken, dass sämmtliche Kaliumsalze Spuren von Kaliumbromid enthielten, indessen war fast stets etwas mehr in den α-bromcrotonsauren als in den allo-bromcrotonsauren Salzen; in verhältnissmässig namhaften Spuren kommt es in den beiden α-Salzen von Versuchsreihe I und in nicht unbedeutender Menge im Salz von dem ersten Versuch der Reihe IV vor. In Betreff dieser letzten Versuche ist hervorzuheben, dass durch ein Versehen die alkoholische Lösung des Gemisches von den α-Bromcrotonsäuren etwa 2 Stunden vor der Neutralisation mit Kali sich überlassen wurde und man schon mit blossem Auge die würfelförmigen Krystalle von Kaliumbromid im Niederschlag erkennen konnte. Wahrscheinlich ist ein kleiner Theil der Säuren verestert worden, so dass dieser Versuch eigentlich von keinem grossen Werth ist. Auch konnten Spuren von kohlensaurem Kalium in einigen der Niederschläge nachgewiesen werden, scheinbar mehr in den allo-α-, als in den α-Bromsalzen; vielleicht rührt dies zum Theil von dem unvermeidlichen geringen Ueberschuss von Kali her, das man zur Neutralisation benutzt. Merkwürdiger Weise war aber viel mehr Kohlensäure nachweisbar in allen Salzen der ersten Versuchsreihe als in den Salzen der anderen Reihe, womit wohl der hohe Kaliumgehalt dieser Salze in Verbindung steht.

Wir sind nun im Stande zu erklären, in welcher Weise Wislicenus in Betreff der Bildung von „abnormen“ Produkten bei der Addition von Brom zu Crotonsäure sich täuschte, und weshalb seine hierauf bezüglichen Versuche fehlerhaft sind. Er hat zuerst Versuche mit einander verglichen, die nicht unter absolut gleichen Bedingungen ausgeführt waren, und namentlich ist in seinen Arbeiten kein Anzeichen vorhanden, dass er den Einfluss des Lichtes auf den Additionsvorgang irgendwie erkannt, oder bei seinen Versuchen in Betracht gezogen hat. Er hat ferner Schwefelkohlenstoff angewandt, ein Lösungsmittel, das meistens zu quantitativen Versuchen mit Brom wenig empfehlenswerth ist; denn, wie oben gezeigt wurde, bildet sich im schwachen Licht stets ein schwefelhaltiges Oel, das namentlich entsteht, wenn man das Reagens nicht sehr sorgfältig reinigt, und die Addition sehr langsam vor sich gehen lässt. Die Verhältnisse bei der Bromaddition waren gerade geeignet, um

solche Täuschungen als wahrscheinliche Beweise erscheinen zu lassen, denn die relative Menge der entstehenden α-Bromcrotonsäure ist nur gering, so dass eine kleine Gewichtsvermehrung der Niederschläge als beweisend für die Annahme von „abnormen“ Produkten und „unfertigen Molekülen“ angesehen werden konnte. Es ist sicherlich aber schwer zu verstehen, wie Wislicenus sich begnügen konnte, eine an sich so unwahrscheinliche Hypothese aufzustellen ohne zu versuchen, die hypothetischen „hochmolekularen“ Produkte zu isoliren, oder wenigstens zu ermitteln, ob die geringe scheinbare Zunahme der α-Bromcrotonsäurebildung nicht andersartigen Verunreinigungen zuzuschreiben ist. Hätte er dies versucht, so würde er gefunden haben, dass man bei richtig angestellten Versuchen nur die bei 106° schmelzende α-Bromcrotonsäure daraus isoliren konnte.

Ueberblickt man die in den obigen Tabellen zusammengefassten Resultate, so wird man sofort erkennen, dass absolut kein Grund vorhanden ist, die Bildung von „abnormen“ Produkten oder „unfertigen“ und „hochmolekularen“ Molekülen bei der Addition von Brom zu Crotonsäure anzunehmen. Die geringfügigen Differenzen in den procentigen Verhältnissen der gebildeten α-Bromcrotonsäure bei schnellem oder langsamem Bromzutritt liegen ganz innerhalb der Grenzen von den bei solchen Versuchen unvermeidlichen experimentellen Fehlern, wie aus den bei verschiedenen Versuchsreihen erhaltenen Zahlen klar hervorgeht. Bei solchen Versuchen, wie in Versuchsreihe I, wo eine abnorme Menge von α-Bromcrotonsäure scheinbar gebildet wurde, ist das Verhältniss zu gross, unabhängig von der Art des Bromzusatzes, und es handelt sich hier, wie die Analysen zeigten, nicht um eine grössere Menge von Säure, sondern um Verunreinigungen, die wohl grösstentheils aus Mineralsalzen bestehen. Der oben angeführte Beweis, dass bei der Zersetzung von reiner $\alpha\beta$-Dibrombuttersäure schon etwa 4% an α-Bromcrotonsäure gebildet werden, verbunden mit meinen Resultaten, wonach etwa 7% dieser Säure bei der Zersetzung des rohen Additionsproduktes entstehen, machen es wahrscheinlich, dass ungefähr 3% allo-$\alpha\beta$-Dibromcrotonsäure als normales Produkt der Addition von Brom zu Crotonsäure gebildet werden. Es schien mir

unnöthig, den vereinzelten Versuch, den Wislicenus durch Vermischen bedeutender Mengen Brom und Crotonsäure in Schwefelkohlenstofflösung, wobei die Flüssigkeit 20 Minuten lang kochte, zu wiederholen, denn ein solcher Versuch konnte unmöglich regelrecht sein, wie man schon an der relativ grossen Menge von Oel, welches Wislicenus erhalten hat, erkennt.

Merkwürdiger Weise hat Wislicenus bei allen seinen Versuchen übersehen, dass immer Bromwasserstoff entsteht, und zwar, wenn man wie bei einem solchen Versuch verfährt, in nicht unbedeutender Menge; obwohl er so entschieden gegen verschiedene Forscher, die bei anderen Untersuchungen die Bildung desselben nicht hervorgehoben haben, aufgetreten ist.

Die Versuche von Wislicenus über die schnelle oder verlangsamte Addition von Chlor zu Crotonsäure ergaben Resultate, die unter einander so differirten, dass denselben schon damals eigentlich keine Beweiskraft zugemessen werden konnte; ich habe trotzdem einige Versuche über diese Reaction angestellt, woraus hervorgeht, dass es bei richtig angestellten Versuchen, beim Chlor wie beim Brom, nicht darauf ankommt, in welcher Weise der Zusatz geschieht.

Vorläufige Versuche zeigten, dass die Addition meistens besser vor sich geht in Gegenwart von wenig gereinigtem Schwefelkohlenstoff, unter Abkühlung, in hellem diffusem Licht. Die Addition von Chlor ist ein so leicht vor sich gehender Process, dass es nicht nöthig ist im Sonnenlicht zu arbeiten.

I. 3 Grm. pulverisirte Crotonsäure wurde mit etwas Schwefelkohlenstoff übergossen, auf -17° abgekühlt, und die berechnete Menge, ebenfalls abgekühltes Chlor, in Tetrachlorkohlenstoff gelöst, zugesetzt, indem die Flasche im hellem diffusem Licht stand. Die Addition ging sehr schnell vor sich, und war nach einigen Minuten vollendet. Obwohl eine geringe Menge Chlorlösung noch zugesetzt wurde, zeigte die Lösung, selbst nach $^1/_2$ Stunde, die Anwesenheit einer Spur freien Halogens und nur Spuren Chlorwasserstoffsäure. Die Bearbeitung des Additionsproduktes geschah ganz wie schon bei den Versuchen mit Brom beschrieben ist. Die gebildete, rein weisse Dichlorbuttersäure war, bis auf eine Spur Oel, ganz fest.

II. Vorangehender Versuch wurde zur gleichen Zeit angestellt, als die letzte Portion Chlorlösung bei diesem Versuch zugesetzt worden war. Der Unterschied bestand darin, dass bei diesem Versuch die Chlormenge in Portionen von je $^1/_5$ in 5 Tagen zugesetzt wurde, und die abgekühlte Flasche in bedeutend schwächeres Licht gestellt wurde, damit die Addition nicht so schnell vor sich gehe. Auch hier bekam man, bis auf eine sehr geringe Menge, ein festes Additionsprodukt, obwohl die gebildete Salzsäure etwas bedeutender war, als bei dem vorigen Versuch.

III. Wie bei I das Chlor schnell, und IV. in 5 Portionen wie bei II zugesetzt. Die Bearbeitung dieser Versuche geschah nicht zu gleicher Zeit, wie dies bei I und II der Fall war, sonst sind keine Unterschiede in Betreff derselben hervorzuheben.[1])

Tabelle I.

Gefundene Resultate.

Versuch	Art des Chlorzusatzes	Dichlorbuttersäure	Monochlorcrotonsäuren	α-chlorcrotonsaures Kalium	allo-α-chlorcrotonsaures Kalium	Gesammtmenge der Kaliumsalze
		Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.
Theorie	—	5,476	—	—	—	—
I.	auf einmal	5,383	3,834	1,264	3,463	4,727
II.	portionsweise	5,400	3,818	1,306	3,596	4,912
III.	auf einmal	5,358	3,847	1,374	3,895	5,269
IV.	portionsweise	5,359	3,695	1,163	3,391	4,554

[1]) Da die α-Monochlorcrotonsäuren sich noch leichter im Vacuum verflüchtigen, als die entsprechenden Bromsäuren, so ist es ganz unmöglich, ein selbst annähernd constantes Gewicht zu erhalten. Die Versuche I und II sind unter absolut gleichen Bedingungen ausgeführt wurden, und es kann daher dieser Umstand keinen wesentlichen Einfluss auf das Endresultat ausgeübt haben, obwohl aus dem theoretischen Gewicht der Chlorcrotonsäuren hervorgeht, dass eine kleine Menge der Chlorsäuren sich verflüchtigt haben muss. Beim Versuch IV verblieben, in der Hoffnung, ein mehr constantes Gewicht zu erhalten, die Säuren länger im Vacuum, als beim III., wodurch die noch geringere Ausbeute erklärt wird.

Theorie für Kalium im chlorcrotonsauren Kalium sind 24,60 %.

I. 0,1864 Grm. α-chlorcrotonsaures Salz gaben 0,1025 Grm. K_2SO_4 = 24,67 % Kalium.

0,5843 Grm. allo-α-chlorcrotonsaures Salz gaben 0,3228 Grm. K_2SO_4 = 24,79 % Kalium.

II. 0,1683 Grm. α-chlorcrotonsaures Salz gaben 0,0925 Grm. K_2SO_4 = 24,67 % Kalium.

0,1888 Grm. allo-α-chlorcrotonsaures Salz gaben 0,1046 Grm. K_2SO_4 = 24,83 % Kalium.

III. 0,1125 Grm. α-chlorcrotonsaures Salz gaben 0,0618 Grm. K_2SO_4 = 24,66 % Kalium.

0,2297 Grm. allo-α-chlorcrotonsaures Salz gaben 0,1242 Grm. K_2SO_4 = 24,13 % Kalium.

IV. 0,2370 Grm. α-chlorcrotonsaures Salz gaben 0,1283 Grm. K_2SO_4 = 24,26 % Kalium.

0,1242 Grm. allo-α-chlorcrotonsaures Salz gaben 0,0685 Grm. K_2SO_4 = 24,76 % Kalium.

Tabelle II.

Berechnete Werthe aus obigen Versuchen.

Versuch	Art des Chlorzusatzes	Relatives Verhältniss des erhaltenen	
		α-chlorcrotonsauren Kalium	allo-α-chlorcrotons. Kal.
I.	auf einmal	26,7	73,3
II.	portionsweise	26,6	73,4
III.	auf einmal	26,1	73,9
IV.	portionsweise	25,5	74,5

Es ist aus obigen Resultaten ersichtlich, dass, ebenso wenig wie mit Brom, die Wislicenus'schen Annahmen und Erklärungen betreffend den Einfluss von schnellen und verlangsamten Additionen von Chlor zu fester Crotonsäure richtig und stichhaltig sind. Bemerkenswerth ist, dass man bei der Chloraddition anscheinend ein Gemisch reinerer Chlorcrotonsäuren nach der Zersetzung der Dichlorbuttersäure gewinnt, wie dies aus den sehr genau stimmenden Zahlen der Kaliumbestimmungen hervorgeht, als bei den entsprechenden Versuchen mit Brom. Zieht man in Betracht, dass bei der Kalizersetzung von reiner αβ-Dichlorbuttersäure schon etwa 16 % β-Chlorcrotonsäure gebildet werden, so ist man berechtigt

anzunehmen, dass etwa 10% allo-$\alpha\beta$-Dichlorbuttersäure als normales Additionsprodukt bei der Einwirkung von Chlor auf Crotonsäure gebildet werden; daher in beträchtlich grösserem Verhältniss, als die allo-$\alpha\beta$-Dibromsäure, von der nur etwa 3% bei der Addition von Brom zu Crotonsäure entsteht.

6. Beiträge zur Kenntniss einiger Homologen der Aepfelsäure;

von

A. Michael und G. Tissot.

Trotzdem die Methyläpfelsäuren Gegenstand einer Anzahl von sorgfältigen Untersuchungen gewesen sind, so wurde doch vor Kurzem mit vollem Recht dieses Kapitel als „zu den unübersichtlichsten und verwirrtesten der chemischen Literatur" gehörend bezeichnet.[1]) Zu der von Carius[2]), sowie von Gottlieb[3]) und Morawski[4]) (durch Reduction der Chlorcitramalsäure) aufgefundenen Citramalsäure gesellte sich die mittelst Acetessigäther und Blausäure dargestellte Hydroxybrenzweinsäure[5]), da Morris[6]), welcher die Säure zuerst rein darstellte und genügend untersuchte, und Morawski versichern, dass diese Säuren nicht identisch, sondern isomer sind. Die Hydroxybrenzweinsäure konnten ihrer Entstehungsweise zufolge nur ein β-Derivat sein und da Morawski[7]) weiter angegeben hat, dass die Citramalsäure durch Reduction der sogenannten Hydrochloroxycitraconsäure entsteht, so sollte demnach diese Säure die α-Hydroxybrenzweinsäure darstellen. Allein Gottlieb[8]) hat gezeigt, dass die Chlorcitramalsäure beim Erhitzen in Chlorcitraconsäureanhydrid und Wasser zerfällt, und diese Thatsache, sowie die Bildung von Aceton beim Erhitzen der Säure mit Wasser, bewog Erlenmeyer und Hecht[9]), die Säure als eine $\alpha\beta$-Chlorhydroxybrenzweinsäure

[1]) Ber. 25, 195.
[2]) Ann. Chem. 126, 204; 129, 159. [3]) Das. 160, 114.
[4]) JB. 1878, 721.
[5]) Demarçay, Compt. rend. 82, 1337.
[6]) JB. 1880, 813.
[7]) Dies. Journ. [2] 11, 439. [8]) Das. [2] 8, 73.
[9]) Lehrb. 2, 729, 734, 769.

aufzufassen, und daher zu vermuthen, dass die Citramalsäure identisch sei mit der β-Hydroxybrenzweinsäure, während die aus Hydrochloroxycitraconsäure erhaltene Methyläpfelsäure nicht mit Citramalsäure identisch ist, wie Morawski meinte, sondern die isomere α-Hydroxysäure darstellt. Gegen die Identität der Citramal- und β-Hydroxybrenzweinsäure sprachen die verschiedenen physikalischen Eigenschaften der Verbindungen, ferner dass die erste Säure beim Erhitzen glatt in Citraconsäure und Wasser zerfallen, die zweite Säure dagegen eine tiefgehende Zersetzung erleiden soll, indem neben diesen Verbindungen Kohlensäure, Kohlenoxyd, Essigsäure und Fettalkohole der ersten drei Reihen entstehen, und auch mit Ausnahme der Calciumsalze zeigten sich Unterschiede in den Salzen der Säuren.

Wollte man nun die experimentelle Richtigkeit der Untersuchungen von Morawski und Morris anerkennen, so musste man, wie der eine von uns[1]) schon gethan hat, annehmen, dass die Chlorcitramal- und Hydrochloroxycitraconsäure alloisomerische Körper sind, wonach der Citramalsäure die Constitution einer α-Hydroxysäure zukommt, gleichzeitig würde die Angabe von Morawski über die Bildung dieser Säure aus Hydrochloroxycitraconsäure verständlich. Man musste aber weiter annehmen, dass bei der Zersetzung der Chlorcitramalsäure durch Erhitzen eine Wanderung des Halogens stattfindet. Melikoff und Petrenko-Kritschenko[2]) beanstanden diese Auffassung, indem sie auf die Bildung von Chlorcitraconanhydrid aus Chlorcitramalsäure ein grosses Gewicht legen, und die sonst ganz unverständliche Bildung der Citramalsäure aus Hydrochloroxycitraconsäure durch vorangehende Bildung der Oxycitraconsäure erklären. Diese Chemiker haben aber übersehen, dass Morawski[3]) und später Scherks[4]) die Nichtreducirbarkeit der Oxycitraconsäure durch Natriumamalgam bewiesen haben, und dass ihre Erklärung daher unmöglich war.[5])

---

[1]) A. Michael, dies. Journ. [2] 40, 177.

[2]) Ann. Chem. 257, 131.

[3]) Dies. Journ. [2] 10, 68.

[4]) Ann. Chem. 227, 40.

[5]) Hecht, das. S. 730, wirft Morawski vor, dass er 2 Mol. Krystallwasser in dem Bleisalz der durch Reduction von Oxycitraconsäure ver-

Es liess sich nicht verkennen, dass eine endgültige Entscheidung der vorliegenden Fragen nur durch eine neue Bearbeitung der betreffenden Säuren zu führen war, eine Untersuchung, die wir gern unternahmen, da diesem Gegenstand auch in anderer Beziehung ein theoretisches Interesse zukommt.[1])

Darstellung und Eigenschaften der β-Hydroxybrenzweinsäure.

Bredt[2]) konnte diese Verbindung auch durch Einwirkung von nascirender Blausäure auf Acetessigäther gewinnen, giebt aber an, dass die Ausbeute keine günstige ist. Durch genaues Einhalten folgender Vorschrift kann man indessen ein ziemlich gutes Resultat erreichen. Man bringt 25 Grm. fein gepulvertes 98 procent. Cyankalium in eine gut schliessende Stöpselflasche und schichtet darauf 50 Grm. Acetessigäther, in 150 Grm. Aether gelöst. Die Flasche wird in Eis abgekühlt, und die berechnete Menge bei 10° gesättigter Salzsäure in der Weise zugefügt, dass man zuerst etwa 2 Ccm. zusetzt, die Flasche 5 Minuten lang schüttelt, nun wieder gut abkühlt und diese Operation wiederholt, bis alle Salzsäure verbraucht ist. Man überlässt nun die fest verschlossene Flasche zwei Wochen sich selbst, wobei der Inhalt allmählich gelb wird, und neben Kaliumchlorid eine wässrige Schicht unter der ätherischen Lösung sich ausscheidet. Die gelbliche ätherische Lösung wird auf dem Wasserbade eingedampft, und der Rückstand mit einem grossen Ueberschuss Salzsäure 6—8 Stunden lang erhitzt, wobei die vollständige Verseifung durch das Aufhören der Aethylchloridentwicklung erkennbar ist. Die Lösung wird nun auf dem Wasserbade ganz zur Trockne eingedampft und mit heissem trocknen Essigäther mehrmals ausgezogen. Nach

---

mittelst Jodwasserstoff gewonnene Citramalsäure fand, während Morawski selbst für die Carius'schen Säure 3½ Mol. angiebt. Indessen hat Gottlieb (Ann. Chem. 160, 115) ein Bleisalz der Carius'schen Säure, das ebenfalls nur 2 Mol. Krystallwasser besass, beschrieben.

[1]) Eine vorläufige Mittheilung dieser Arbeit ist in den Ber. 24, 2544 veröffentlicht. Ich bespreche daher hier nicht die späteren Mittheilungen von W. Wislicenus (das. 25, 196 u. 1484), weil die vorliegenden Versuche vor dem Erscheinen derselben so gut wie abgeschlossen waren.

[2]) Ber. 15, 2318.

dem Abdestilliren auf dem Wasserbad hinterbleibt eine dickliche Flüssigkeit, die im Vacuum zu einer aus grossen, farblosen Prismen bestehenden Krystallmasse erstarrt, welche nach zwei- oder dreimaligem Umkrystallisiren aus trocknem Essigäther (ein unvergleichliches Lösungsmittel für die meisten Hydroxysäuren) nun ganz constant bei 119° schmelzen, während Morris den Schmelzpunkt der Säure zu 108° und Bredt zu 106° angegeben haben. Aus 50 Grm. Acetessigäther erhielten wir 39 Grm. Rohprodukt, woraus 30 Grm. reine Säure gewonnen werden konnte.[1])

Die so gewonnene β-Hydroxybrenzweinsäure besitzt aber nicht allein genau den nämlichen Schmelzpunkt der Citramalsäure, sondern ist hygroskopisch wie diese Säure und hat die gleiche Krystallform und Löslichkeit, so dass betreffend der physikalischen Eigenschaften der freien Säuren man diese Verbindungen nicht unterscheiden kann, ein Verhältniss welches wir auch bei den Salzen dieser Säuren gefunden haben.

Ammoniumsalz, durch Neutralisiren der Säure mit Ammoniaklösung und mehrtägiges Stehen der Lösung im Vacuum gewonnen, bildet mikroskopische Prismen, die bei 145° schmelzen und, etwas höher erhitzt, bei 155°—160° zersetzt werden. Das Salz ist hygroskopisch.

Silbersalz entsteht als bläulicher, amorpher Niederschlag bei der Fällung einer Lösung des Ammoniumsalzes mit Silbernitratlösung, und wird aus heissem Wasser in feinen mikroskopischen Nadeln, nicht in Tafeln, wie Morris angiebt, erhalten. Im trocknen Zustand kann man das Salz auf 100° erhitzen, ohne dass es zersetzt wird, aber feucht wird es leicht bräunlich, selbst wenn es bei gewöhnlicher Temperatur am Licht steht. Beim Erhitzen verpufft es. Die Angabe von Morris, dass es Krystallwasser enthält, ist unrichtig.

I. 0,1055 Grm. an der Luft getrocknetes Salz gaben 0,063 Grm. Ag.
II. 0,2304 Grm. an der Luft getrocknetes Salz gaben 0,137 Grm. Ag.

	Berechnet für $C_5O_5H_6Ag_2$:	Gefunden:	
		I.	II.
Ag	59,60	59,71	59,50 %.

[1]) Bei späteren Darstellungen erhielten wir ein noch etwas besseres Resultat, indem wir $1^1/_2$ Mol. KCN anwandten, in diesem Fall aber ist es rathsam, nicht ganz die theoretische Menge Salzsäure zu gebrauchen.

Diese Angaben stimmen vollkommen mit denen von Morawski über das Silbersalz der Citramalsäure überein.

Calciumsalz. Die Angaben von Morris über dieses Salz wurden schon von Bredt[1]) berichtigt, indem er zeigte, dass es, analog dem Verhalten des citramalsauren Salzes, durch Kochen seiner wässrigen Lösung ausgeschieden wird, und auch wie dieses Salz $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser enthält. Wir können diese Angaben Bredt's bestätigen, indem wir das Salz aus reiner Säure darstellten.

I. 0,2105 Grm. lufttrocknes Salz verloren bei 160° 0,0264 Grm. H_2O.
II. 0,1617 Grm. lufttrocknes Salz gaben 0,1026 Grm. $CaSO_4$.
III. 0,1852 Grm. wasserfreies Salz gaben 0,1347 Grm. $CaSO_4$.

	Berechnet für		Gefunden:		
	$C_5O_5H_6Ca$, $1^1/_2H_2O$:	$C_6O_5H_6Ca$:	I.	II.	III.
H_2O	12,67	—	12,54	—	—
Ca	18,77	21,50	—	18,56	21,38 %.

Baryumsalz. Demarçay, welcher nur eine sehr unreine, Acetonsäure enthaltende Hydrobrenzweinsäure in Händen gehabt hat, behauptet, dass dieses Salz beim Kochen der wässrigen Lösung unter Abgabe von Kohlensäure in Acetonsäure zerfällt; eine Angabe, die Morris und Bredt als unrichtig nachwiesen. Aus reiner Säure dargestelltes Salz entsprach ganz den Angaben von Morris.

Zinksalz. Erhalten durch Fällung des Ammoniaksalzes durch Zinksulfat, indem beide Salze in concentrirter Lösung angewandt werden. Bildet sich manchmal erst durch längeres Stehen, aber man kann durch Reiben an der Gefässwand die Entstehung desselben beschleunigen. Glänzende kleine Würfel, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten, welches erst bei 180° ganz fortgeht; zersetzen sich beim Erhitzen auf 190°. Es ist identisch mit dem entsprechenden Salz der Citramalsäure.

I. 0,2168 Grm. lufttrocknes Salz verloren bei 180° 0,0316 Grm. H_2O.
II. 0,1475 Grm. lufttrocknes Salz gaben 0,0484 Grm. ZnO.
III. 0,1715 Grm. wasserfreies Salz gaben 0,066 Grm. ZnO.

	Berechnet für		Gefunden:		
	$C_6O_5H_8Zn$, $2H_2O$:	$C_6O_5H_6Zn$:	I.	II.	III.
H_2O	14,57	—	14,57 %	—	—
Zn	26,31	30,80	—	26,33	30,88 %.

[1]) Ber. 14, 1781; 15, 2319.

Verhalten der β-Hydroxybrenzweinsäure beim Erhitzen.

Schon oben ist auf die auffallenden Unterschiede in den Angaben über die Zersetzung dieser Säure und der Citramalsäure in der Hitze hingewiesen worden; die angegebene Bildung von Essigsäure und verschiedenen Fettalkoholen kann kaum einer Verunreinigung der bei 108° schmelzenden Säure, wie sie Morris untersuchte, zugeschrieben werden.

Erhitzt man die Säure im Metallbad, so ist schon bei 130°—140° eine Zersetzung bemerkbar, indem Wasser, nebst Spuren von Kohlenstoffdioxyd, langsam abgegeben werden; bei 165° fängt die Schmelze an zu kochen, und wenn man nun weiter erhitzt, so geht zwischen 215°—220° fast farbloses, reines Citraconsäureanhydrid über.

Bekanntlich entsteht, je nach dem langsameren oder schnelleren Erhitzen der Aepfelsäure, allein die Fumarsäure oder ein Gemisch dieser Säure mit Maleïnsäureanhydrid, und J. Wislicenus[1]) hat diese Thatsachen mit seiner positiv-negativen Hypothese in Zusammenhang bringen wollen. Es war von Interesse zu erfahren, ob die β-Hydroxybrenzweinsäure beim langsamen Zersetzen sich ähnlich verhalten würde, indem je nach den Bedingungen die Mesaconsäure oder ein Gemisch derselben mit Citraconsäureanhydrid sich bilden sollte.

In einem langhalsigen Kolben wurde die gewogene Menge Säure 4—5 Stunden lang auf 140°—150° erhitzt, wobei Wasser und Spuren von CO_2 entstehen. Für jedes Gramm Säure betrug der Verlust 0,25 Grm., während der Theorie für die Entstehung von Citraconsäureanhydrid und Wasser 0,243 Grm. entsprechen. Das rückständige Oel löste sich leicht im kalten Wasser, und die Lösung gab beim Abdunsten bei 80° schmelzende Krystalle von Citraconsäure, die, mit Wasser und Anilin erhitzt, in Citraconanil übergingen. Die Bildung von Mesaconsäure war nicht nachweisbar.

Wir haben nun diese Zersetzung annähernd quantitativ verfolgt, indem wir 1 Grm. Säure 10 Stunden auf 140° erhitzten und den Rückstand in 5 Grm. Wasser lösten. Die Hälfte dieser

[1]) Räuml. Anord. S. 28; Ann. Chem. 246, 91.

Lösung wurde mit Anilin gesättigt, dann die andere Hälfte zugesetzt, und die Lösung 10 Minuten lang gekocht.[1]) Nach dem Erkalten wurde das bei 97,5°—98° schmelzende Citraconanil abfiltrirt und das Filtrat auf dem Wasserbad eingedampft. Der geringe Rückstand schmolz bei 96°—96,5° und hatte auch die Eigenschaften des Anils. Im Ganzen wurden 1,263 Grm. von dieser Verbindung gewonnen, eine Ausbeute, welche 97,5% der theoretischen entspricht.

Nach diesen Versuchen kann man kaum daran zweifeln, dass die β-Hydroxybrenzweinsäure, nur wenig über ihren Schmelzpunkt erhitzt, fast glatt in Citraconsäureanhydrid und Wasser zersetzt wird.

Verhalten des Baryumsalzes beim Erhitzen.

Nach Angaben von Riecker[2]) geht das äpfelsaure Blei bei 220° unter Wasserverlust in fumarsaures Blei über, und es schien uns von Wichtigkeit, einen ähnlichen Versuch mit der β-Hydroxybrenzweinsäure auszuführen, da bei dieser Zersetzung die Tendenz zur Anhydridbildung ausgeschlossen wird, und wenn Mesaconsäure sich überhaupt bilden kann, man unter den günstigsten Bedingungen arbeitet.

Das Baryumsalz der Säure wurde 6 Stunden lang im Metallbad auf 240°—250° erhitzt, wobei die Bildung von Wasser und auch von Spuren von CO_2 bemerkt werden konnte. Beim Lösen des Rückstandes in Wasser blieb wenig Baryumcarbonat zurück. Die Lösung wurde angesäuert und mehrmals mit Aether extrahirt; beim Abdampfen desselben blieb bei 80° schmelzende Citraconsäure zurück, die beim Kochen mit Wasser und Anilin das Citraconanil lieferte. Die Bildung von Mesaconsäure konnten wir selbst unter diesen günstigen Bedingungen nicht beobachten.

Eigenschaften der Citramalsäure.

Obwohl an der Identität der β-Hydroxybrenzweinsäure und der Citramalsäure gar nicht mehr zu zweifeln war, haben wir letztere Säure dargestellt; indem wir die sehr exacte

[1]) Gottlieb, Ann. Chem. 77, 277; A. Michael, Ber. 19, 1372—1378.
[2]) Ann. Chem. 54, 31.

Untersuchung von Morawski wiederholten, haben wir uns von der Richtigkeit seiner Angaben überzeugt und die betreffenden Säuren und ihre Salze neben einander vergleichen können. Es wurde versucht, die nöthige Chlorcitramalsäure nach dem von Lauch[1]) zur Addition von unterchloriger Säure zu ungesättigten Verbindungen angegebenen Verfahren darzustellen, indem wir zu einer Chlorkalklösung von bekanntem Gehalt Borsäure im Ueberschuss zusetzten, und diese Flüssigkeit zu einer wässrigen, verdünnten Lösung von Citraconsäure so lange portionsweise zufügten, bis die Prüfung mittelst Jodkaliumpapier keine weitere Addition zeigte. Wir gewannen aber nur etwa 20% eines Syrups, den wir auf keine Weise zum Krystallisiren bringen konnten.

Wir stellten nun die Chlorcitramalsäure nach den vortrefflichen Angaben von Gottlieb[2]) dar, und gewannen daraus die Citramalsäure, wie Morawski[3]) angegeben hat. Die Säure schmolz bei 119°, welchen Schmelzpunkt wir selbst durch mehrmaliges Umkrystallisiren der reinen Säure nicht erhöhen konnten; auch in anderen Eigenschaften ist die Citramalsäure nicht von der β-Hydroxybrenzweinsäure zu unterscheiden. Eine Anzahl von Salzen wurde dargestellt, und indem wir die Angaben von Morawski in jeder Beziehung bestätigen können, zeigte es sich, dass jene vollkommen mit den oben beschriebenen Salzen der β-Hydroxybrenzweinsäure übereinstimmen.

Ammoniumsalz. Prismatische Nadeln, die bei 145° schmelzen und bei 155°—160° sich zu zersetzen anfangen.

Silbersalz. Nadeln ohne Krystallwasser.

0,1403 Grm. Salz gaben 0,0835 Grm. Ag. Silbergehalt 59,60 %. Berechnet 59,51 %.

Calciumsalz. Durch Erhitzen einer kalt bereiteten Lösung dargestellt. Kryställchen mit $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser.

0,2403 Grm. Salz verloren bei 160° 0,0306 Grm. H_2O; 0,1792 Grm. Salz gaben 0,1138 Grm. $CaSO_4$. Berechnet für H_2O und Ca = 12,67 % und 18,77 %. Gefunden: 12,73 % und 18,67 %.

---

[1]) Ber. 18, 2287.
[2]) Ann. Chem. 160, 114.
[3]) JB. 1878, S. 721.

Zinksalz. Kleine glänzende Kryställchen mit 2 Mol. Krystallwasser.

0,3014 Grm. Salz verloren bei 180° 0,0442 Grm. H_2O; 0,1521 Grm. gaben 0,0501 Grm. ZnO. Berechnet für H_2O und Zn = 14,57% und 26,31%. Gefunden: 14,66% und 26,43%.

Verhalten der Citramalsäure und ihres Kaliumsalzes beim Erhitzen.

Ganz wie bei der β-Hydroxysäure beginnt diese Verbindung bei 130° unter Bildung von Wasser sich zu zersetzen, indem eine Spur CO_2 entsteht. Hierbei bildet sich, wie Morawski schon angegeben hat, das Citraconsäureanhydrid; die Entstehung von Mesaconsäure konnten wir nicht beobachten.

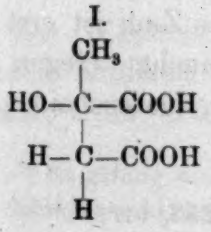
Wir haben ebenfalls eine quantitative Probe angestellt und fanden, dass 1 Grm. Säure 0,24 Grm. H_2O (Theorie 0,243 Grm.) abgab, und beim Behandeln des Rückstandes mit Anilin wurden 1,264 Grm. Citraconanil gewonnen, d. h. = 98% der theoretischen Menge. Um zu sehen, ob es nicht gelingt, die Mesaconsäure aus der Citramalsäure zu gewinnen, haben wir das Kaliumsalz der Säure zuerst auf 120°—150°, alsdann 6 Stunden lang auf 200° erhitzt. Ausser Wasser bildeten sich Spuren CO_2, und das rückständige Salz bestand aus citraconsaurem Kalium.

Wir glauben durch diese vergleichenden Versuche der β-Hydroxybrenzweinsäure und Citramalsäure sowie deren Salze mit Sicherheit festgestellt zu haben, dass dieselben identisch sind.

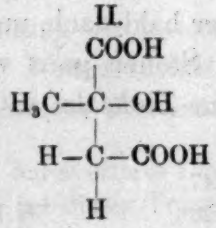
Die angeführte glatte Zersetzung der β-Hydroxybrenzweinsäure in Citraconsäureanhydrid und Wasser besitzt ein Interesse für die Wislicenus'sche positiv-negative Hypothese.

Von den Configurationen dieser Säure:

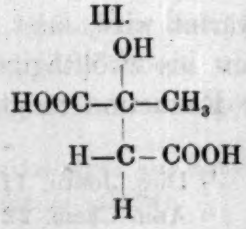
I.



II.



III.



kann nach der obigen Hypothese Wasser nur aus I und III austreten, und zwar ist III vor I bevorzugt. Wislicenus hat nun auseinandergesetzt, dass die Zersetzungen der Aepfelsäure „nur durch geometrische Betrachtungen" zu erklären sind, und ferner experimentell nachgewiesen (?), dass die III entsprechende Configuration der Aepfelsäure selbst bei 145° allein besteht. Im noch grösserem Maasse als bei der Aepfelsäure ist III die bevorzugte Configuration der Methyläpfelsäure und trotzdem entsteht beim Erhitzen auf 140°—150° keine Spur der Mesaconsäure, welche sich nach obiger Hypothese allein bilden sollte. Man darf nicht einmal annehmen, dass III bei gewöhnlicher Temperatur existirte, trotz der Wislicenus'schen Hypothese, da das kalt dargestellte Baryumsalz, in dem man wohl keine Drehungen annehmen wird, beim Erhitzen in citraconsaures Salz übergeht; bei dieser Reaction ist die Tendenz zur Anhydridbildung, sowie auch bei dem Versuch mit dem Kaliumsalz, ausgeschlossen. Es konnte übrigens dieser Einfluss bei der Zersetzung der Säure keine grosse Rolle spielen, da die Mesaconsäure bekanntlich bei 200° unzersetzt flüchtig ist.

Darstellung und Eigenschaften der α-Hydroxybrenzweinsäure.

Die Erkenntniss der Identität der β-Hydroxybrenzwein- und Citramalsäure macht die Angabe von Morawski[1]) sehr zweifelhaft, dass diese Säure durch Reduction der Hydrochloroxycitraconsäure gebildet wird, und wir waren deshalb veranlasst diese Reaction von Neuem zu untersuchen.

Die nach Angaben von Scherks[2]) und Melikoff und Feldmann[3]) dargestellte Hydrochloroxycitraconsäure wurde in zehnfacher Menge Wasser gelöst, und zur Reduction die theoretische Menge blanker Zinkspähne zugesetzt. Die Reaction ist zuerst energisch, indem die Flüssigkeit auf etwa 45° dadurch erwärmt wird, lässt aber bald nach, und das Zink ist erst nach zehn- bis zwölftägigem Stehen ganz verbraucht. Gegen Ende der Reduction fängt ein Zinksalz an sich auszuscheiden, das

[1]) Dies. Journ. 11, 447.
[2]) Ann. Chem. 227, 236. [3]) Das. 253, 91.

dem Zinksalz, welches man bei der Reduction der Chlorcitramalsäure erhält, sehr ähnlich ist. Wenn die Abscheidung dieses Salzes nicht mehr zunimmt, wird abfiltrirt, ausgewaschen, im Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff bis zur völligen Zersetzung behandelt. Man filtrirt vom Zinksulfid, wäscht gut mit etwas Schwefelwasserstoff enthaltendem Wasser nach, und dampft das Filtrat auf dem Wasserbade ein. Die dicke, gelbliche Flüssigkeit erstarrt vollkommen beim Stehen im Vacuum, und kann aus trocknem Essigäther krystallisirt werden. Eine Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1020 Grm. Säure gaben 0,1519 Grm. CO_2 und 0,0514 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_5H_8O_5$:	Gefunden:
C	40,54	40,61 %
H	5,40	5,58 „.

Diese Methyläpfelsäure krystallisirt aus Essigäther in weissen Prismen, die aber nicht so gut ausgebildet sind, als die der β-Hydroxybrenzweinsäure. Sie schmilzt constant bei 123°[1]), und höher erhitzt findet, unter Wasserabgabe, eine Zersetzung statt.

Nicht allein im Schmelzpunkt, sondern auch in den bis jetzt untersuchten Salzen zeigte sich die gänzliche Verschiedenheit dieser Säure von der isomeren β-Hydroxysäure.

Calciumsalz. Die wässrige Lösung der Säure wurde mit Calciumcarbonat, zuletzt durch Erwärmen des Gemisches, abgestumpft und heiss filtrirt. Beim Eindampfen der Lösung im Vacuum blieb ein weisses Pulver zurück, welches, in Wasser aufgenommen und mit Alkohol gefällt, nun aus wenig Wasser beim Stehen sich allmählich ausschied.

I. 0,2921 Grm. lufttr. Salz, auf 145° erhitzt, verloren 0,0572 Grm. H_2O.
II. 0,2667 Grm. luftr. Salz gaben 0,1520 Grm. $CaSO_4$.

	Berechnet für $C_5O_5H_6Ca$, $3H_2O$:	Gefunden: I.	II.
H_2O	22,50	19,58 %	—
Ca	16,66	—	16,76 %.

Zur Wasserbestimmung sei bemerkt, dass das Salz beim höheren Erhitzen noch Wasserverlust erleidet; aber, wie es scheint, unter tiefer gehender Zersetzung, sodass eine genaue

[1]) Es gelang uns erst durch öfteres Umkrystallisiren aus Essigäther den Schmelzpunkt constant bei dieser Temperatur zu erhalten.

Bestimmung unmöglich ist. Dieses Salz unterscheidet sich von dem entsprechenden Salz der β-Hydroxybrenzweinsäure einmal dadurch, dass es anstatt $1^1/_2$ Mol. 3 Mol. Krystallwasser enthält, sodann sehr wesentlich dadurch, dass es sich nicht aus der kalt bereiteten Lösung beim Erhitzen ausscheidet.

Bleisalz. Gewonnen durch Versetzen einer wässrigen Lösung der Säure mit der genügenden Menge Bleiessiglösung, wobei es als ein voluminöser, weisser Niederschlag ausfällt. Beim Trocknen an der Luft giebt es ein weisses, amorphes Pulver. Das Salz ist sehr wenig löslich in kaltem, mehr in heissem Wasser, und fällt als weisses Pulver beim Erkalten der Lösung aus.

I. 0,4600 Grm. lufttr. Salz verloren bei 110° 0,0231 Grm. H_2O.
II. 0,4600 Grm. luftr. Salz gaben 0,3753 Grm. $PbSO_4$.

	Berechnet für $C_5H_6O_5Pb$, H_2O:	Gefunden: I.	II.
H_2O	4,86	5,02 %	—
Pb	55,67	—	55,47 %.

Diese Verbindung unterscheidet sich von dem entsprechenden Salz der β-Hydroxybrenzweinsäure dadurch, dass letzteres Blättchen bildet, welche $3^1/_2$ Mol. Krystallwasser enthalten.

Zinksalz. Ist oben bei der Darstellung der Säure erwähnt und bildet äusserlich dem Zinksalz der β-Hydroxysäure sehr ähnliche Krystalle.

Die weitere Untersuchung dieser Säure wurde leider durch einen Zufall abgebrochen, wobei unser Vorrath von dieser schwer zugänglichen Substanz verloren ging; es sind aber die vorliegenden Versuche vollkommen ausreichend, um zu beweisen, dass Morawski in einem Irrthum befangen ist, wenn er diese Säure als identisch mit der Citramalsäure angesprochen hat.

In Betreff der Constitution der Citramalsäure und der soeben beschriebenen Verbindung kann nach den Resultaten dieser Untersuchung nun kein Zweifel mehr walten. Die Hydroxybrenzweinsäure aus Acetessigäther kann, ihrer Entstehung gemäss, nur ein β-Derivat sein, und da die Citramalsäure von Carius und Gottlieb identisch mit dieser Verbindung

ist, so muss der Muttersubstanz derselben, der Chlorcitramalsäure, die Constitution:

$$CH_3—CHOH \cdot COOH$$
$$\quad\quad\quad

Darstellung und Eigenschaften der $\alpha\beta$-Dimethyläpfelsäure.

Die oben beschriebene vortheilhafte Methode zur Darstellung von β-Hydroxybrenzweinsäure macht es wünschenswerth, dieselbe weiter auszubilden, da nicht allein die homologen Aepfelsäuren Interesse für sich beanspruchen, sondern auch dadurch eine leichte Darstellungsweise der Homologen des Maleinsäureanhydrids gegeben wird. Es sind schon einige Versuche in dieser Richtung ausgeführt worden, indem König[1]) aus Methylacetessigäther eine Hydroxyadipinsäure darstellen wollte, aber nicht rein bekommen konnte; und Rach[2]) aus Acetbernsteinsäure das $\beta\gamma$-Dicarboxyl-γ-valerolacton gewonnen hat.

Die Einwirkung von Blausäure auf Methylacetessigäther wurde in der Weise ausgeführt, wie bei dem entsprechenden Versuch mit Acetessigäther beschrieben wurde; nur ist es vortheilhaft, die Verhältnisse der Reagentien abzuändern. Zu 70 Grm. Methylacetessigäther in 210 Grm. Aether wurden 80 Grm. (98%) Cyankalium gebraucht; es ist nicht zu rathen, die Operation in grösserem Maassstabe auszuführen. Auch ist es vortheilhafter, anstatt nach der Verseifung des gebildeten Nitrils die rohe Säure mit Aether auszuziehen, das Produkt ganz zur Trockne auf dem Wasserbade einzudampfen, und die aus Salmiak und Dimethyläpfelsäure bestehende Masse heiss mit trocknem Essigäther zu extrahiren. Nach dem Abdampfen des Essigäthers erhält man einen gelblichen Syrup, welcher im Vacuum meistens nach kurzer Zeit zu einer Krystallmasse erstarrt. Die Krystallmasse wird durch starkes Pressen mög-

---

Beobachtungen über die charakteristischen Blei- und Calciumsalze vollkommen überein. Es wurde mit der sehr geringen Menge, die uns noch zur Verfügung stand, das von Wislicenus beschriebene Phenylhydrazinderivat nach seinen Angaben dargestellt, und wir erhielten zwar in schlechter Ausbeute ein ähnliches Produkt; aber dasselbe schmolz gerade 100° niedriger, also bei 131°—132°, als Wislicenus angiebt. Die erhaltene Menge desselben reichte nicht zur Analyse aus. Vielleicht wird sich diese Differenz durch einen Druckfehler erklären.

[1]) Ber. 12, 768.

[2]) Ann. Chem. 234, 37.

lichst von dem Oel getrennt und aus Essigäther ein- oder zweimal umkrystallisirt.

Aus den oben angegebenen Quantitäten erhält man etwa 50 Grm. an Rohprodukt. Die Verbrennung ergab folgendes Resultat:

0,2031 Grm. im Vacuum getrocknete Säure gaben 0,3312 Grm. CO_2 und 0,1161 Grm. H_2O.

	Berechnet für $CH_3-COH(CH_3)-CH(COOH)-COOH$:	Gefunden:
C	44,44	44,46 %
H	6,17	6,35 „ .

Die symmetrische Dimethyläpfelsäure bildet kleine, farblose Prismen, die in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich, unlöslich aber in Ligroïn sind. Sie ist nur wenig hygroskopisch und schmilzt bei 143°.

Silbersalz. Diese beständige Verbindung wurde durch Fällen des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat als krystallinischer Niederschlag erhalten, und bildet beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser Nadeln. Lässt man aber die Nadeln unter der Mutterlauge etwa 18 Stunden stehen, so sind sie ganz in grosse, glänzende Würfel verwandelt, welche Krystallwasser enthalten. Beim starken Erhitzen auf dem Platinblech verpufft das Salz.

I. 1,0749 Grm. lufttr. Salz verloren bei 100° 0,0240 Grm. H_2O.
II. 0,2687 Grm. lufttr. Salz gaben 0,1508 Grm. Ag.
III. 0,1954 Grm. lufttr. Salz gaben 0,1096 Grm. Ag.

	Berechnet für $C_6O_5H_8Ag_2, \frac{1}{2}H_2O$:	Gefunden: I.	II.	III.
H_2O	2,33	2,24 %	—	—
Ag	56,10	—	56,12	56,09 %.

Baryumsalz. Die wässrige Lösung der Säure, mit Baryumcarbonat neutralisirt und ins Vacuum gestellt, setzt glänzende, rhombisch aussehende Tafeln ab, die, einmal gebildet, nun ziemlich schwer in kaltem, aber leicht löslich in heissem Wasser sind.

I. 0,2603 Grm. lufttr. Salz verloren bei 140° 0,0285 Grm. H_2O.
II. 0,1560 Grm. lufttr. Salz gaben 0,1095 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_6O_5H_8Ba, 2H_2O$:	Gefunden: I.	II.
H_2O	10,81	10,94 %	—
Ba	41,14	—	41,27 %.

Calciumsalz. Dargestellt wie das Baryumsalz mittelst Calciumcarbonat. Die Lösung setzt lange, schön ausgebildete Prismen ab, welche Krystallwasser enthalten, aber dasselbe erst beim Erhitzen auf 175° ganz abgeben, und nur wenig höher erhitzt, eine tiefer gehende Zersetzung erleiden. Es theilt die Eigenschaften der Aepfel- und Citramalsäure-Kalksalze, indem eine kaltgesättigte Lösung beim Erhitzen einen Theil des Salzes absetzt.

I. 0,1465 Grm. lufttr. Salz verloren 0,0424 Grm. H_2O.
II. 0,2082 Grm. lufttr. Salz gaben 0,1003 Grm. $CaSO_4$.

	Berechnet für $C_6O_5H_8Ca$, $4^1/_2H_2O$:	Gefunden: I.	II.
H_2O	28,82	28,94 %	—
Ca	14,23	—	14,16 %.

Erhitzt man die trockne Säure im Metallbade, so findet bei etwa 175° eine Zersetzung statt, indem Wasser mit sehr geringen Mengen eines flüchtigen Oels und Kohlendioxyd übergehen; beim höheren Erhitzen geht zwischen 190°—220° ein Oel über, welches beim Abkühlen im Vorstoss zu einer Krystallmasse erstarrt. Beim Destilliren ging diese ganz bei 223° über; und die Krystalle, einmal aus Chloroform umkrystallisirt, schmolzen bei 96°, und waren in jeder Beziehung identisch mit dem Anhydrid der Pyrocinchon- oder Dimethylmaleïnsäure. Die Ausbeute ist etwa 90% der theoretischen und dies ist wohl eins der geeignetsten Verfahren zur Darstellung dieses Körpers. Es sei auch bemerkt, dass, wenn es sich nur um die Darstellung dieses Anhydrids handelt, man die rohe Dimethyläpfelsäure ohne weitere Reinigung zersetzen kann, da das dabei entstehende Anhydrid leicht gereinigt werden kann. Durch etwa 10 stündiges Erhitzen auf 150°—160° kann die reine Säure fast quantitativ in das Anhydrid übergeführt werden.

Es war von Interesse zu untersuchen, ob Salze der Dimethyläpfelsäure beim Erhitzen die Dimethylmaleïnsäure geben; aber eine glatte Wasserabspaltung ist in diesem Fall nicht ausführbar, da namhafte Kohlensäurebildung schon wenige Grade über der Temperatur, bei der das Krystallwasser abgeht, stattfindet. Beim Erhitzen des Baryumsalzes auf 180° bis 200°, sowie des Calciumsalzes auf 150°—180°, gewannen

wir nur wenig des Dimethylmaleïnsäureanhydrids neben viel der betreffenden Carbonate.

Anschütz, in Verbindung mit anderen Chemikern[1]), hat gezeigt, dass Maleïn- und Citraconanilsäure bei der Zersetzung mit Alkalien die Fumar-, resp. die Mesaconsäure liefern, während nach vergleichenden Versuchen Citracon- und Maleïnsäure bei gleicher Behandlung unverändert bleiben.[2]) Wie mehrfach schon vor uns, haben auch wir ohne Erfolg versucht, das Dimethylmaleïnanhydrid in Dimethylfumarsäure überzuführen, und wir werden nur diejenigen Versuche mittheilen, die wir mit Dimethylmaleïnanil und der Anilsäure ausgeführt haben.

Man gewinnt die Anilsäure am besten durch Auflösen der theoretischen Mengen Anhydrid und Anilin in Chloroform. Nach einigen Stunden scheiden sich schwach gelblich gefärbte Blättchen ab, die bei 59°—64° schmelzen, und in Alkohol und Aether leicht löslich sind.

0,1271 Grm. Substanz gaben 0,3072 Grm. CO_2 und 0,0709 Grm. H_2O.

| Berechnet für $\begin{matrix}CH_3-C\cdot NHC_6H_5\\ \quad\quad\quad\

Erkalten ab, die man ebenfalls durch Erwärmen des Anhydrids mit Anilin und Wasser gewinnen kann. Diese Verbindung schmilzt bei 96° und bildet das Anil, das schon von Rach[1]) durch Erhitzen des Anhydrids mit Anilin auf 180° gewonnen wurde. Der einzige Unterschied ist, dass Rach sein Präparat als hellgelb beschreibt, was von einer geringen Verunreinigung herrührt.

I. 0,1450 Grm. Anil gaben 0,3803 Grm. CO_2 und 0,0723 Grm. H_2O.
II. 0,3270 Grm. Anil gaben 20 Ccm. N bei 18,5° und 743 Mm. Druck.

Berechnet für $\begin{matrix} CH_3-\dot{C}-CO \\	\\ CH_3-\underset{\cdot}{C}-CO \end{matrix} > NC_6H_5$:		Gefunden: I.	II.
C	71,64		71,51 %	—
H	5,47		5,53 „	—
N	6,96		—	6,92 %.

Das Anil wird beim Erhitzen im offnen Gefäss mit wässrigem Kali auf 100° nicht zersetzt, wohl aber bei 114° im zugeschmolzenen Rohr. Auch aus dieser Verbindung wurde nur das Dimethylmaleïnanhydrid zurückgebildet.

Durch Einwirkung von wasserfreiem Cyanwasserstoff auf Methylacetessigäther hat H. Königs[2]) gemeint, ein Gemisch von Dimethyläpfelsäure und einem Lactid derselben, und vermittelst Chloroform daraus die Säure selbst gewonnen zu haben. Es wird aber nur ein Silbersalz als ein flockiger Niederschlag beschrieben, ein Befund, der schon darauf hindeutet, dass er keine reine Substanz bekommen hatte. Die Säure scheint überhaupt kein Lactid zu bilden.

Darstellung und Eigenschaften der $\alpha_2\beta$-Hydroxymethyläthylbernsteinsäure.

Zur Synthese dieser Verbindung wurde Aethylacetessigäther in ätherischer Lösung mit Cyankalium und Salzsäure, wie oben beschrieben, behandelt, und das Produkt nach längerem Stehen aufgearbeitet. Man krystallisirt das Produkt aus Essigäther und gewinnt farblose, hygroskopische Prismen, welche von den meisten Lösungsmitteln leicht aufgenommen werden, und bei 131,5°—132° schmelzen. Eine Verbrennung ergab folgendes Resultat:

---

[1]) Ann. Chem. 234, 49.
[2]) Ber. 12, 768.

0,1733 Grm., im Vacuum getrocknete Substanz, gab 0,3044 Grm. CO_2 und 0,1080 Grm. H_2O.

Berechnet für $CH_3-COH-COOH$ / $C_2H_5-CH-COOH$:		Gefunden:
C	47,73	47,89 %
H	6,81	6,92 „ .

Ammoniumsalz, durch Einengung der Lösung im Vacuum erhalten, bildet lange hygroskopische Prismen, die bei 179° schmelzen.

Silbersalz. Fällt als fast unlöslicher Niederschlag beim Versetzen der Lösung des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat, und kann aus heissem Wasser krystallisirt werden. Bildet mikroskopische Nadeln, die im feuchten Zustande am Licht sich leicht schwärzen, im trocknen Zustand bei starkem Erhitzen verpuffen, und kein Krystallwasser enthalten.

0,1643 Grm. Salz gaben 0,0911 Grm. Ag.

Berechnet für $C_7O_5H_{10}Ag_2$:		Gefunden:
Ag	55,32 %	55,44 %.

Zinksalz, dargestellt durch Fällen des Ammoniaksalzes mit Zinksulfat, sowie durch Neutralisiren der wässrigen Lösung der Säure mit Zinkcarbonat, bildet sehr grosse Prismen, die im kalten Wasser schwer, im heissen viel leicht löslicher sind. Enthält 4 Mol. Krystallwasser.

I. 0,4228 Grm. lufttr. Salz verloren bei 140° 0,0987 Grm. H_2O.
II. 0,3944 Grm. lufttr. Salz gaben 0,1035 Grm. ZnO.

Berechnet für $C_7O_5H_{10}Zn$, $4H_2O$:		Gefunden: I.	Gefunden: II.
H_2O	23,15	23,34 %	—
Zn	20,99	—	21,05 %.

Erhitzt man die Säure im Metallbade, so findet schon unter 200° Wasserabspaltung statt, wobei auch wenig CO_2 und ein Oel übergehen; bei stärkerem Erhitzen steigt das Thermometer auf 234°, wo innerhalb einiger Grade eine fast farblose Flüssigkeit überdestillirt. Eine zweite Destillation gab eine ganz farblose Flüssigkeit, die zwischen 236°—237° unter gewöhnlichem Druck, und bei 122° unter 30 Mm. Druck siedet.

0,3068 Grm. Oel gaben 0,6750 Grm. CO_2 und 0,1603 Grm. H_2O.

Berechnet für $CH_3-\dot{C}-CO$ / C_2H_5-C-CO >O:		Gefunden:
C	60,00	59,97 %
H	5,71	5,80 „ .

Es besitzt zuerst einen süssen, dann dem Glycerin ähnlichen Geschmack, der aber nachher ganz bitter wird. Von Basen wird es in entsprechende Salze übergeführt; Mineralsäuren fällen aber nur das Anhydrid aus solchen Lösungen.

Ammoniumsalz. Bildet lange rhombische Prismen, die bei 112° schmelzen.

Silbersalz, aus dem Ammoniumsalz mit Silbernitrat als voluminöser Niederschlag erhalten, der beim Stehen in mikroskopische Nadeln übergeht, ist schwer in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser löslich.

0,1133 Grm. lufttr. Salz gaben 0,0659 Grm. Ag.

	Berechnet für $C_7O_4H_8Ag_2$:	Gefunden:
Ag	58,07	58,16 %.

Dieses Anhydrid ist identisch mit der Verbindung, welche Bischoff[1]) aus Methyläthylbernsteinsäure, und Fittig und Parker[2]) aus Brenztraubensäure und brenzweinsaurem Natrium dargestellt haben.[3])

Darstellung der Valerolactondicarbonsäure.

Rach[4]) erhielt diese Verbindung durch Behandeln von Acetbernsteinsäureäther mit Cyankalium und Salzsäure, gelangte aber, nach der Verseifung des gebildeten Nitrils, erst durch Darstellung des Bleisalzes und Zersetzen desselben zu einer reinen Substanz. Man erreicht dieses Ziel ungleich leichter, wenn man den Aether (1 Mol.) nach obiger Vorschrift Cyankalium ($2^1/_2$ Mol.) und der entsprechenden Menge Salzsäure behandelt und nach dem Verseifen und Abdampfen zur Trockne den Rückstand mit Essigäther auszieht. Das krystallinische Lacton fing bei 160° an zu erweichen und war erst bei 168° geschmolzen, entsprechend den Angaben von Rach.

Führt man das Lacton in das Kaliumsalz der entsprechenden dreibasischen Säure über, und erhitzt dieses Salz auf 150°—160°, so findet Wasserverlust statt, und Mineralsäuren machen eine gelbliche flüssige Säure frei. Ob diese Verbindung mit der Cinchonsäure identisch ist, werden wir durch weitere Versuche zu entscheiden versuchen.

(Schluss folgt.)

---

[1]) Ber. 23, 3422. [2]) Ann. Chem. 267, 264.

[3]) Diese Synthese wurde in unserer vorläufigen Mittheilung (Ber. 24, 2544) erwähnt.

[4]) Ann. Chem. 234, 37.

Ueber einige Molekularverbindungen der Amine;

von

W. Rudnew.

Bei der schon vor langer Zeit von mir ausgeführten Untersuchung über Tertiärbutylamin und Tertiäramylamin[1]) hatte ich auch einige Versuche gemacht, um die entsprechenden Imidbasen darzustellen. Da die tertiären Alkyljodide beim Erwärmen mit Aminen keine Imidbasen gaben, sondern sich unter Bildung von Jodwasserstoff und Alkylen spalteten, so hatte ich diese Jodide auf die entsprechenden primären Amine bei gewöhnlicher Temperatur einwirken lassen. Ein Gemisch von äquivalenten Mengen tertiären Butyljodids und Tertiärbutylamins verwandelte sich beim Stehen in zugeschmolzenem Rohre theilweise in grosse prismatische Krystalle. Beim Oeffnen des Rohres war kein bedeutender Druck zu bemerken und daher zu vermuthen, dass bei der Reaction zwischen Amin und Jodid keine Spaltung des letzteren stattgefunden hatte. Die so dargestellten Krystalle hatten starken Amingeruch; nach dem Waschen mit Aether und Verdunsten des letzteren über Schwefelsäure wurde in denselben der Jodgehalt bestimmt, der auf das jodwasserstoffsaure Salz des Dibutylamins stimmte. Da man von einer Elementaranalyse einer solchen dissociirbaren Verbindung keine genauen Resultate erwarten konnte, so hatte ich von letzterer Abstand genommen. Beim Zersetzen der krystallinischen Verbindung mit Kalilauge hatte ich aber kein Dibutylamin, sondern nur Butylamin erhalten. Ebenso hatte die Substanz beim Kochen mit Wasser freies Tertiärbutylamin ergeben.

Da ich mich nun auf die Entstehungsweise und auf den Jodgehalt des Körpers stützte, hatte ich die erhaltene Verbindung als jodwasserstoffsaures Tertiärdibutylamin,

$$[(CH_3)_3C]_2NH.HJ,$$

betrachtet. Die Eigenschaften dieser Verbindung, die von denen der anderen Imidbasen vollständig abwichen, suchte ich durch den Einfluss von tertiären Kohlenwasserstoffradicalen zu er-

[1]) Journ. d. russ. chem. Ges. 11, 174.

klären. Auf dieselbe Weise hatte ich durch Einwirkung von tertiärem Amyljodid auf Tertiärbutylamin eine krystallinische Verbindung erhalten, die ganz dieselben Eigenschaften und denselben Jodgehalt hatte, wie die oben erwähnte. Trotzdem hatte ich nach Analogie die letztere Verbindung als das jodwasserstoffsaure Butylamylamin, $\begin{matrix}(CH_3)_3C\\(CH_3)_2C_2H_5C\end{matrix}\!\!>\!NH.HJ$, aufgefasst.

Ich konnte damals diese Verbindungen aus Mangel an Material einem genaueren Studium nicht unterwerfen. Aber bei näherer Betrachtung der von mir beobachteten Zersetzungen dieser Verbindungen ist leicht zu erkennen, dass die Eigenschaften dieser Verbindungen, die sich ganz von denen der entsprechenden Salze aller anderen Imidbasen unterscheiden, sich schwer erklären lassen, wenn man die Verbindungen für Salze der Imidbasen hält. Deshalb habe ich in jüngster Zeit eine Reihe von neuen Versuchen gemacht, um die Einwirkung von Alkyljodiden auf Amine bei gewöhnlicher Temperatur und in Abwesenheit von Wasser zu studiren. Dadurch wurde festgestellt, dass die beiden oben erwähnten von mir dargestellten Substanzen keine Salze von Imidbasen sind, sondern ein und derselbe Körper, nämlich eine molekulare Verbindung von jodwasserstoffsaurem Tertiärbutylamin mit demselben Amin, $C_4H_9NH_2.HJ$, $C_4H_9NH_2$. Die Verbindung wurde nicht in ganz reinem Zustande erhalten, da es überhaupt fast unmöglich ist, eine solche dissociirbare Verbindung rein darzustellen.

Einwirkung des tertiären Butyljodids und tertiären Amyljodids auf Tertiärbutylamin.[1]) — Die krystallinische Verbindung, welche beim Stehenlassen eines Gemenges äquivalenter Theile von tertiärem Butyljodid und Tertiärbutylamin während einiger Tage entsteht, wurde von der Mutterlauge getrennt, mit Aether gewaschen, zwischen Filtrirpapier gepresst und über Schwefelsäure getrocknet. Beim

[1]) Diese Versuche wurden schon vor langer Zeit ausgeführt. Ich erlaube mir dieselben hier mitzutheilen, da sie in innigem Zusammenhange mit allen anderen stehen und in deutscher Sprache noch nicht veröffentlicht sind.

Oeffnen des zugeschmolzenen Rohres, in welchem die Reaction vorgenommen wurde, bemerkte ich keinen bedeutenden Druck. Die Krystalle riechen stark nach Amin, sind sehr löslich in Wasser und Alkohol und werden aus der alkoholischen Lösung nicht durch Aether gefällt. Die auf oben erwähnte Weise gereinigten Krystalle wurden analysirt.

1. 0,276 Grm. Substanz gaben 0,250 Grm. AgJ.
2. 0,507 Grm. Substanz gaben 0,4635 Grm. AgJ.

	Berechnet für $C_4H_9NH_2 . HJ$, $C_4H_9NH_2$:	Berechnet für $(C_4H_9)_2NH . HJ$:	Gefunden: 1.	Gefunden: 2.
J	46,35	49,42	48,96	49,41 %

Beim Aufbewahren zersetzt sich die Verbindung allmählich, wobei der Jodgehalt steigt. Bei der Analyse derselben Krystalle nach mehrmonatlichem Aufbewahren bekam ich folgende Resultate.

1. 0,6385 Grm. Substanz gaben 0,594 Grm. AgJ.
2. 0,348 Grm. Substanz gaben 0,323 Grm. AgJ.

	Gefunden: 1.	Gefunden: 2.
J	50,27	50,17 %

Die Krystalle wurden in Wasser gelöst, und diese Lösung mit Kalilauge destillirt. Aus dem Destillate wurde das Amin mit Kalihydrat ausgeschieden und über Baryumoxyd getrocknet. Das getrocknete Amin siedet constant bei 44,5°—45,5°, ist also reines Tertiärbutylamin. Das aus diesem Amin dargestellte chlorwasserstoffsaure Salz wurde analysirt.

0,335 Grm. Substanz gaben 0,4375 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_4H_9NH_2 . HCl$:	Gefunden:
Cl	32,42	32,27 %

Das Salz wurde in seine Verbindung mit Platinchlorid übergeführt.

0,336 Grm. Platinverbindung gaben 0,118 Grm. Pt.

	Berechnet für $(C_4H_9NH_2 . HCl)_2 PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	35,33	35,12 %

Beim Kochen der wässrigen Lösung der krystallinischen Verbindung bekommt man ein Destillat, welches freies Amin enthält. Nach der Sättigung mit Salzsäure und nach dem Zusatz von Platinchlorid wurde das wässrige Destillat bis zur Trockne abgedampft. Die aus Alkohol umkrystallisirte Platin-

verbindung hatte alle Eigenschaften der entsprechenden Verbindung des Tertiärbutylamins.

0,3615 Grm. Substanz gaben 0,1265 Grm. Pt.

	Berechnet für $(C_4H_9NH_2 . HCl)_2 PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	35,33	34,99 %.

Ich habe das tertiäre Butyljodid auch mit einem Ueberschuss von entsprechendem Amin behandelt. In diesem Falle bemerkte ich beim Oeffnen des Rohres einen Druck, und die Krystalle enthielten mehr Jod, als die früher dargestellten.

0,678 Grm. der auf diese Weise erhaltenen Substanz gaben 0,642 Grm. AgJ, was einem Jodgehalt von 51,08 % entspricht.

Lässt man in einem zugeschmolzenen Rohre das Gemisch äquivalenter Mengen von Tertiärbutylamin und tertiärem Amyljodid stehen, so verwandelt sich ungefähr $^2/_3$ des Gemisches nach einigen Tagen in grosse prismatische Krystalle. Die Krystalle wurden auf dieselbe Weise, wie oben angeführt, gereinigt.

0,4655 Grm. Substanz gaben 0,4285 Grm. AgJ.

	Berechnet für		Gefunden:
	$(C_4H_9)(C_5H_{11})NH . HJ$:	$C_4H_9NH_2 . HJ, C_4H_9NH_2$:	
J	47,03	46,35	49,66 %.

Die Analyse der Verbindung nach dreimonatlicher Aufbewahrung gab folgende Resultate.

1. 0,3455 Grm. Substanz gaben 0,323 Grm. AgJ, entsprechend 50,52 % J.

2. 0,5735 Grm. Substanz gaben 0,5345 Grm. AgJ, entsprechend 50,37 % J.

5 Grm. dieser krystallinischen Verbindung wurden mit Natronlauge destillirt, das erhaltene Amin in chlorwasserstoffsaures Salz übergeführt und das letztere analysirt.

1. 0,212 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben 0,2765 Grm. AgCl.

2. 0,459 Grm. desselben Salzes gaben 0,5995 Grm. AgCl.

	Berechnet für	Gefunden:	
	$C_4H_9NH_2 . HCl$:	1.	2.
Cl	32,42	32,27	32,31 %.

7 Grm. der Verbindung wurden mit Wasser destillirt; das aus wässrigem Destillate abgeschiedene Amin siedete bei 45°; das Amin wurde in chlorwasserstoffsaures Salz übergeführt.

0,277 Grm. dieses Salzes gaben 0,362 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_4H_9NH_2 . HCl$:	Gefunden:
Cl	32,42	32,32 %.

Man bekommt also bei der Einwirkung von tertiärem Amyljodid auf Tertiärbutylamin wieder dieselbe Verbindung von jodwasserstoffsaurem Butylamin mit demselben Amin, $C_4H_9NH_2 . HJ$, $C_4H_9NH_2$.

Einwirkung von tertiärem Butyljodid auf Tertiäramylamin. — Lässt man ein Gemisch äquivalenter Mengen dieser beiden Substanzen stehen (es wurden 14 Grm. Amin mit 28 Grm. Jodid gemischt), so bemerkt man schon nach einem Tage die Ausscheidung von grossen blättrigen Krystallen. Die mit Aether gewaschenen Krystalle wurden einige Stunden in luftverdünntem Raume über Schwefelsäure gelassen, um den Aether zu entfernen. Die Krystalle hatten starken Amingeruch. Die Analysen, die in einigen Zeitintervallen ausgeführt wurden, zeigen, dass beim Aufbewahren dieser Verbindung ihr Jodgehalt allmählich steigt. Die Analyse Nr. I ist unmittelbar nach dem Trocknen der Substanz, Analyse Nr. II nach kurzer Aufbewahrung der Substanz und Analyse Nr. III nach längerer Aufbewahrung ausgeführt.

I) 0,766 Grm. Substanz gaben 0,617 Grm. AgJ.
II) 1. 0,503 Grm. Substanz gaben 0,410 Grm. AgJ.
2. 0,530 Grm. Substanz gaben 0,4345 Grm. AgJ.
III) 0,361 Grm. Substanz gaben 0,301 Grm. AgJ.

	Berechnet für	
	$(C_5H_{11})(C_4H_9)NH . HJ$:	$C_5H_{11}NH_2 . HJ$, $C_5H_{11}NH_2$:
J	47,03	42,05 %.

	Gefunden:			
	I.	II.		III.
		1.	2.	
J	43,53	44,05	44,30	45,06 %.

4,5 Grm. der erhaltenen Krystalle wurden mit Kalilauge destillirt. Nach Sättigen des Destillates mit Salzsäure wurde von demselben ein Theil wieder abdestillirt, und zu diesem neuen Destillate Pottasche in grosser Menge zugesetzt, wobei keine ölige Schicht erhalten wurde. Die bei der letzteren Destillation gebliebene Lösung des chlorwasserstoffsauren Salzes

wurde bis zur Trockne eingedampft, und der Rückstand über Schwefelsäure völlig getrocknet.

1. 0,278 Grm. Substanz gaben 0,311 Grm. AgCl.
2. 0,351 Grm. Substanz gaben 0,3945 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_5H_{11}NH_2 . HCl$:	Gefunden: 1	2.
Cl	28,74	27,68	27,81 %.

Die Analyse desselben Salzes, welches aber vorher durch Auflösen in Alkohol und Ausscheidung mit Aether gereinigt war, gab folgendes Resultat.

0,258 Grm. Substanz gaben 0,2915 Grm. AgCl, was 27,96 % Chlor entspricht.

Diese Analysen zeigen also, dass bei der Zersetzung mit Kalihydrat Amylamin erhalten wurde, welchem aber eine ganz geringe Menge des secundären Amins beigemischt war. In der That wurde bei der Zersetzung einer anderen Portion derselben krystallinischen Verbindung mit Kalihydrat Amin ausgeschieden, welches bei der Destillation fast vollständig bei 77,5° überging, wobei als Rückstand eine ganz geringe Menge eines Oels blieb, welches in Wasser unlöslich ist und einen besonderen, den secundären Aminen eigenthümlichen Geruch besitzt.

Der zweite Versuch mit Tertiäramylamin wurde unter denselben Bedingungen gemacht, nur mit dem Unterschiede, dass ein Ueberschuss an Amin genommen und die Reaction in einem zugeschmolzenen Rohre ausgeführt wurde. Beim Stehenlassen eines Gemenges von 7 Grm. Tertiäramylamin und 8 Grm. tertiärem Butyljodid erfolgt die Bildung der Krystalle viel schneller, als im vorigen Falle, in welchem die äquivalenten Mengen gemischt waren. Das Rohr wurde nach einer Woche geöffnet, wobei 790 Ccm. Isobutylen (ungefähr bei 25°) gesammelt wurden, welche bei normalem Drucke 1,798 Grm. Isobutylen entsprechen, die durch Zersetzung von 5,9 Grm. des tertiären Butyljodids entstanden waren. Die Menge der erhaltenen Krystalle war ungefähr 9,54 Grm. Die gereinigten und getrockneten Krystalle wurden der Analyse unterworfen.

1. 0,5725 Grm. Substanz gaben 0,491 Grm. AgJ.
2. 0,676 Grm. Substanz gaben 0,5865 Grm. AgJ.

	Berechnet für $C_5H_{11}NH_2 . HJ, C_5H_{11}NH_2$:	Gefunden: 1.	2.
J	42,05	46,35	46,89 %.

Die bei dem letzteren Versuche dargestellten Krystalle haben einen grösseren Jodgehalt, als die früher erhaltenen, was theils und zwar hauptsächlich von einer grösseren Beimischung von jodwasserstoffsaurem Salz des primären Amins herrührt, theils, wie unten gezeigt wird, von der Beimischung an jodwasserstoffsaurem Salz des secundären Amins

$$((C_4H_9)(C_5H_{11})NH . HJ).$$

Worin die Ursache liegt, dass die Krystalle, welche aus einem Gemisch mit überschüssigem Amin ausgeschieden waren, eine grössere Quantität des jodwasserstoffsauren Butylamins enthalten, ist schwer zu entscheiden; vielleicht ist der Grund darin zu sehen, dass man in Folge schnellerer Ausscheidung der Verbindung dieselbe in viel kleineren Krystallen bekommt, welche beim Trocknen über Schwefelsäure das Amin schneller verlieren. Betrachtet man diese Krystalle als ein Gemisch, welches nur aus jodwasserstoffsaurem Amylamin und der oben erwähnten Molekularverbindung besteht, so findet man durch die Rechnung nach analytischen Ergebnissen, dass sie 73,15 % an ersterem und 26,85 % an letzterem enthalten. Ein solches Gemisch muss 21,07 % an halbgebundenem Amin enthalten. In der That habe ich durch Destillation der Krystalle mit Wasser 18,36 % freies Amin enthalten (durch Titriren mit Salzsäure bestimmt). Die nach Abdestilliren des Amins aus der wässrigen Lösung der krystallinischen Verbindung gebliebene Flüssigkeit wurde nochmals mit reinem Natronhydrat destillirt; im Rückstande wurde der Jodgehalt bestimmt, den ich = 46,69 % der ursprünglichen Substanz fand. Das beim Zersetzen mit Wasser erhaltene Amin wurde in sein salzsaures Salz übergeführt, ebenso die Portion des Amins, welche beim Destilliren mit Natronhydrat erhalten wurde; beide Portionen des chlorwasserstoffsauren Salzes wurden analysirt.

1. 0,3505 Grm. des ersten Salzes gaben 0,394 Grm. AgCl.
2. 0,578 Grm. des ersten Salzes gaben 0,640 Grm. AgCl.
3. 0,368 Grm. des zweiten Salzes gaben 0,414 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_5H_{11}NH_2 . HCl$:	Gefunden: 1.	2.	3.
Cl	28,74	27,82	27,39	27,83 %.

Diese Analysen zeigen also, dass die beiden Portionen eine Beimischung von Salz mit geringerem Chlorgehalt enthalten, am wahrscheinlichsten das Salz des secundären Amins. Dieser Schluss wurde noch dadurch bestätigt, dass man beim Destilliren der Krystalle mit Wasser ein ganz trübes Destillat bekommt (primäres Amylamin ist in allen Verhältnissen in Wasser löslich).

Einwirkung von Isobutyljodid auf Isobutylamin.

Gleichzeitig mit den Versuchen über Tertiäramylamin habe ich auch die Einwirkung von Isobutyljodid auf Isobutylamin untersucht. Aus einem Gemisch äquivalenter Mengen der beiden Substanzen in einer Glasflasche scheiden sich grosse, farblose Tafeln aus, die auf die oben beschriebene Weise gereinigt und getrocknet wurden. Die trocknen Krystalle riechen nach Amin; beim Lösen in einer kleinen Quantität Wasser scheidet sich eine ölige Schicht auf der Oberfläche der Lösung aus[1]); mit grösseren Mengen von Wasser bekommt man eine ganz klare Lösung. Beim Aufbewahren, auch über Schwefelsäure, verlieren die Krystalle allmählich das Amin, wobei der Jodgehalt steigt.

1. 0,781 Grm. Substanz gaben 0,6755 Grm. AgJ.
2. 0,336 Grm. Substanz gaben 0,294 Grm. AgJ.

	Berechnet für		Gefunden:	
	$C_4H_9NH_2.HJ, C_4H_9NH_2$:	$(C_4H_9)_2NH.HJ$:	1.	2.
J	46,35	49,42	46,75	47,28 %

Die Analyse der Krystalle, welche noch längere Zeit über Schwefelsäure geblieben waren, gab folgendes Resultat.

1. 0,6805 Grm. Substanz gaben 0,604 Grm. AgJ. — J = 47,97 %.
2. 0,558 Grm. Substanz gaben 0,494 Grm. AgJ. — J = 47,85 %.

Beim Destilliren der wässrigen Lösung der Krystalle mit Kalilauge bekommt man ein Destillat, welches sich in zwei Schichten trennt. Die obere kleine Schicht löst sich auch in Salzsäure. Das Destillat wurde mit Salzsäure gesättigt, und ein Theil der Flüssigkeit wieder abdestillirt; zum neuen

---

[1]) Dieses schwer lösliche Oel ist secundäres Amin, welches beim Lösen der Krystalle nach der Gleichung entsteht:
$C_4H_9NH_2.HJ, C_4H_9NH_2 + (C_4H_9)_2NH.HJ = 2\,C_4H_9NH_2.HJ + (C_4H_9)_2NH.$

Destillat wurde Pottasche zugesetzt, wobei sich kein Oel ausschied. Die Analyse des chlorwasserstoffsauren Salzes des durch Destillation mit Kalihydrat dargestellten Amins gab folgendes Resultat.

1. 0,322 Grm. Substanz gaben 0,3905 Grm. AgCl.
2. 0,550 Grm. Substanz gaben 0,671 Grm. AgCl.

	Berechnet für		Gefunden:	
	$C_4H_9NH_2 . HCl$:	$(C_4H_9)_2NH . HCl$:	1.	2.
Cl	32,42	21,45	30,00	30,18 %.

Nach diesen Analysen besteht die Salzmasse aus 78,86% $C_4H_9NH_2 . HCl$ und 21,14% $(C_4H_9)_2NH . HCl$, was einem Gemisch von 75% [$C_4H_9NH_2 . HJ$, $C_4H_9NH_2$] und 25% [$(C_4H_9)_2NH . HJ$] in der ursprünlichen Substanz entspricht (solches Gemisch enthält 47,1% J).[1])

Ich habe auch ähnliche Versuche mit Anilin gemacht.

Nach A. W. Hofmann[2]) bekommt man beim Stehenlassen eines Gemisches von Anilin und Isoamylbromid bei gewöhnlicher Temperatur schöne Krystalle von bromwasserstoffsaurem Anilin, wobei also eine Spaltung von Isoamylbromid sich vollzieht. Beim Erwärmen des Anilins mit einem Ueberschuss des Isoamylbromids verwandelt sich, nach A. W. Hofmann, das Anilin vollständig in bromwasserstoffsaures Isoamylanilin. In der Erwartung, bei gewöhnlicher Temperatur eine Molekularverbindung des Anilinsalzes mit Anilin zu erhalten, habe ich diese Reaction wiederholt. Aber die erhaltenen grossen Krystalle stellten in der That bromwasserstoffsaures Anilin dar. (Die Analyse gab 45,83% Br statt 45,98%; bei der Destillation mit Kalilauge wurde aus denselben reines Anilin erhalten.) Bromwasserstoffsaures Anilin löst sich leicht, besonders beim Erwärmen, in Anilin und beim Erkalten der beim Kochen gesättigten Lösung scheidet sich ein bedeutender Theil des Salzes in gut ausgebildeten Krystallen aus. Zu der in der Kälte gesättigten Lösung des

[1]) Es ist unwahrscheinlich, dass in diesem Gemische auch tertiäres Amin, $(C_4H_9)_3N$, vorhanden ist, da überhaupt die Bildung der Nitrilbasen bei der Einwirkung von Jodiden auf primäre Amine in Abwesenheit von Wasser und bei gewöhnlicher Temperatur wenig wahrscheinlich ist.

[2]) JB. 1849, S. 401.

bromwasserstoffsauren Anilins in Anilin wurde Aether zugesetzt, der entstandene Niederschlag mit Aether gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Die so erhaltene Substanz erwies sich aber auch als bromwasserstoffsaures Anilin. (Die Analysen der Substanz gaben 45,82% und 45,70% Br statt 45,98%.)

Um ganz genau zu beweisen, dass die Aminsalze in directe Verbindung mit Aminen treten, habe ich eine solche Verbindung unmittelbar durch Einwirkung von einem Alkylamin auf sein Salz darzustellen versucht, wozu ich Isoamylamin und sein jodwasserstoffsaures Salz benutzt habe.[1]) Jodwasserstoffsaures Isoamylamin löst sich sehr leicht in wasserfreiem Isoamylamin auf. Setzt man eine nicht grosse Quantität des Amins zu seinem Salze zu, so tritt eine bedeutende Erwärmung ein. 19 Grm. des Salzes brauchen ungefähr 29 Grm. Amin zum Lösen. Zu solcher Lösung wurde eine grosse Menge von Aether zugesetzt; dann bekommt man einen Niederschlag, der aus farblosen, ziemlich grossen Blättern besteht. Der krystallinische Niederschlag wurde abfiltrirt, mit Aether gewaschen und in luftverdünntem Raume über Schwefelsäure getrocknet. Die Krystalle und ihre wässrige Lösung hatten Amingeruch.

1. 0,514 Grm. Substanz gaben 0,4155 Grm. AgJ.
2. 0,6485 Grm. Substanz gaben 05,26 Grm. AgJ.

	Berechnet für $C_5H_{11}NH_2.HJ$, $C_5H_{11}NH_2$:	Gefunden: 1.	2.
J	42,05	43,69	43,84 %.

Nach dem Jodgehalt besteht die analysirte Substanz aus einem Gemisch von 90% der Verbindung $C_5H_{11}NH_2.HJ$, $C_5H_{11}NH_2$ und 10% des Salzes $C_5H_{11}NH_2.HJ$ und muss 25,92% an halbgebundenem Amin enthalten. Die Bestimmung des halbgebundenen Amins durch Titriren der wässrigen Lösung der Substanz mit Salzsäure gab folgende Resultate.

Berechnet für $C_5H_{11}NH_2.HJ$, $C_5H_{11}NH_2$:	Gefunden: 1.	2.
28,80	25,03	25,48 %.

[1]) Dieses jodwasserstoffsaure Salz wurde durch Lösen des reinen Isoamylamins (Siedepunkt constant bei 97,5°) in verdünnter wässriger Jodwasserstoffsäure dargestellt.

Die beschriebenen Versuche beweisen, dass die jodwasserstoffsauren Salze vieler primären Amine molekulare Verbindungen mit Aminen geben, welche sich leicht dissociiren, sich mit Wasser zersetzen und auf 1 Mol. des Salzes 1 Mol. des halbgebundenen Amins enthalten. Die Bildung von solchen Verbindungen bei der Einwirkung von einigen Alkyljodiden auf primäre Amine geschieht auf folgende Weise.

Die Reaction zwischen tertiärem Butyljodid und Tertiärbutylamin verläuft unter oben erwähnten Bedingungen nach folgenden Gleichungen:

$$C_4H_9NH_2 + C_4H_9J = C_4H_9NH_2 . HJ + C_4H_8,$$
$$C_4H_9NH_2 . HJ + C_4H_9NH_2 = C_4H_9NH_2 . HJ, C_4H_9NH_2.$$

Ebenso wird die Einwirkung von tertiärem Amyljodid, $(CH_3)_2 . C_2H_5 . CJ$, auf Tertiärbutylamin durch die Gleichung ausgedrückt:

$$C_4H_9NH_2 + C_5H_{11}J = C_4H_9NH_2 . HJ + C_5H_{10},$$
$$C_4H_9NH_2 . HJ + C_4H_9NH_2 = C_4H_9NH_2 . HJ, C_4H_9NH_2.$$

Bei der Einwirkung von tertiärem Butyljodid auf Tertiäramylamin geht die Reaction entsprechend den Gleichungen vor sich:

$$C_5H_{11}NH_2 + C_4H_9J = C_5H_{11}NH_2 . HJ + C_4H_8,$$
$$C_5H_{11}NH_2 . HJ + C_5H_{11}NH_2 = C_5H_{11}NH_2 . HJ, C_5H_{11}NH_2.$$

Aber in letzterem Falle, besonders wenn man einen Ueberschuss an Amin nimmt, bilden sich auch merkliche Mengen des secundären Amins nach der Gleichung:

$$C_5H_{11}NH_2 + C_4H_9J = (C_5H_{11})(C_4H_9)NH . HJ.$$

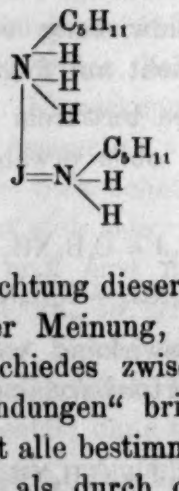
Die Reaction zwischen Isobutyljodid und Isobutylamin geht auf dieselbe Weise vor sich, wie zwischen Tertiäramylamin und tertiärem Butyljodid, nur mit dem Unterschiede, dass die Bildung des Salzes des secundären Amins

(d. h. $(C_4H_9)_2NH . HJ$)

sich in viel grösserem Maassstabe vollzieht.

Alle die beschriebenen Verbindungen der jodwasserstoffsauren Salze mit Aminen sind nicht in ganz reinem Zustande dargestellt, weil es beim Verdunsten des Aethers über Schwefelsäure nicht möglich war, einen Verlust von Amin zu vermeiden.

Die Constitution dieser Verbindungen lässt sich nur dadurch erklären, dass man Jod als ein dreiwerthiges Element annimmt. So wird z. B. die Constitutionsformel der Verbindung $C_5H_{11}NH_2.HJ$, $C_5H_{11}NH_2$ die folgende:



Durch nähere Betrachtung dieser „Molekularverbindungen" kann man, nach meiner Meinung, grössere Klarheit in die Erkenntniss des Unterschiedes zwischen diesen und den gewöhnlichen „Atomverbindungen" bringen. Die Molekularverbindungen, wie überhaupt alle bestimmten Verbindungen, können nicht anders entstehen, als durch die Bindung der einzelnen Atome, aber sie unterscheiden sich von vielen gewöhnlichen Verbindungen, welche sich auch durch directe Anlagerung der ganzen Moleküle (z. B. $C_2H_4Br_2$, Aethylenbromid) bilden, dadurch, dass bei ihnen (d. h. den Molekularverbindungen) die in ihren Componenten ursprünglich vorhandenen Atombindungen unverändert bleiben. Von solcher Anschauung ausgehend ist es klar, dass z. B. Chlorammonium nicht als eine Molekularverbindung betrachtet werden kann, während einige Verbindungen des Ammoniaks mit Metallsalzen wahrscheinlich Molekularverbindungen sind und eine den beschriebenen Aminverbindungen analoge Constitution haben.

Ich beabsichtige, später die Molekularverbindungen der Amine mit deren Haloidsalzen einer weiteren Untersuchung zu unterwerfen.

Leipzig, I. Universitätslaboratorium, im August 1892.

Ueber die Methylnaphtaline;

von

Gustav Wendt.[1])

Als Ausgangsmaterial dienten ca. 4 Kilo eines Gemenges der beiden Isomeren, geliefert von der J. Rütgers'schen Fabrik in Wien-Angern. Dieses Rohprodukt, aus dem Kreosotöl des Handels durch vielfache Destillation und unter Anwendung der üblichen Reinigungsmethoden gewonnen, destillirte zum allergrössten Theile zwischen 239°—243° und zeigte damit den von K. E. Schulze in Mannheim[2]) für das Gemenge der Isomeren gefundenen Siedepunkt.

Das dünnflüssige, bräunliche Oel wird allmählich dunkler bis dunkelrothbraun. Bei der Herstellung von Sulfosäuren gelang es, ein einfaches Mittel zu finden, um die lichtempfindliche Beimengung zu entfernen. Schüttelt man nämlich das Oel kurze Zeit mit dem gleichen Volumen kalter Schwefelsäure (1 Volumen Schwefelsäure von 66° Baumé + 1 Volumen Wasser), so färbt sich das Oel und die Schwefelsäure dunkelbraun.

Sättigt man die gefärbte Schwefelsäure mit Baryumcarbonat, so resultirt ein in Wasser lösliches, in breiten, flachen Nadeln krystallisirendes organisches Salz, welches 52,87% Baryum enthält. (Das Salz der Monosulfonsäure des Methylnaphtalins z. B. enthält 23,66% Baryum.) Das Salz machte sich bei der Herstellung der Sulfosäuren durch seine gute

[1]) cf. Gustav Wendt: Von den beiden isomeren Methylnaphtalinen. Inaug.-Dissert., Berlin 1891. Siehe ferner H. Wichelhaus: Ueber die Methylnaphtaline, Ber. 24, 3918. In der letztgenannten Arbeit wird keine Notiz von der Dissertation genommen, obwohl dieselbe nicht nur vorher — und zwar im Institute und unter der Oberleitung des Herrn Prof. Wichelhaus — ausgeführt, sondern auch ca. 4 Monate früher veröffentlicht wurde. Deshalb erscheint es wohl angezeigt, insbesondere die Angaben in den Berichten zu ergänzen, umso mehr als z. B. das vom Verfasser der Dissertation ohne jede Beihülfe und nach eigener Methode gereinigte und getrennte Rohmaterial von Herrn Prof. Wichelhaus zwar erwähnt und offenbar benutzt worden ist, jedoch ohne Namennennung des Bearbeiters.

[2]) Ber. 17, (1884) 842 u. 1528.

Krystallisation bemerkbar im Gegensatze zu den Salzen der Sulfonsäuren, die durchweg schlecht krystallisiren, sowie ferner dadurch, dass die ersten Analysen der Barytsalze stets etwas zu viel Baryum aufwiesen. Der Baryumgehalt von 52,87 % ermuthigte nicht zu näherer Untersuchung, zumal der Körper nur in sehr geringer Menge vorhanden war.

Wird nun das Oel einige Male mit der Schwefelsäure ausgeschüttelt und schliesslich mit Wasserdampf übergetrieben, so erhält man es fast farblos und unveränderlich an Luft und Licht.

Durch längere Berührung mit wasserfreiem Chlorcalcium wird es gut getrocknet und verliert dabei die bläuliche Fluorescenz, die ihm sonst stets anhaftet. Wenn Hr. Wichelhaus sein Methylnaphtalin „fluorescirend" nennt, so wird dadurch angedeutet, dass das betreffende Oel sehr feucht oder sehr unrein war.

Noch heute sehen ca. 100 Grm. des gereinigten und getrockneten Oeles (und zwar α-Methylnaphtalin) genau so aus wie vor ca. 3 Jahren: Hellgelb, krystallklar, in Folge der starken Lichtbrechung mit farbigen Reflexen versehen, ohne jede Spur von Fluorescenz.

Die Hauptaufgabe war die Trennung der Isomeren, die bisher wegen der Gleichheit der Siedepunkte und der Aehnlichkeit aller Eigenschaften nicht durchgeführt werden konnte. Nur das feste β-Methylnaphtalin wurde bisher rein gewonnen, während vom flüssigen α-Methylnaphtalin selbst K. E. Schulze[1]), der das Meiste für die Kenntniss der Methylnaphtaline gethan hat, nur angeben kann, dass sein flüssiges Methylnaphtalin bei -15^0 „möglichst" von allen krystallinischen Substanzen befreit wurde.

Es galt also, eine allgemeine Methode zu finden, um ein Oel vollständig von gelösten krystallinischen Substanzen frei zu machen, während man bisher nur im Stande war, gelöste krystallinische Substanz aus Oel rein zu gewinnen.

Mein Apparat zur Trennung von Kohlenwasserstoffen durch fractionirtes Schmelzen ist in der Dissertation abgebildet

---

[1]) Ber. 17, 844.

und genau beschrieben.[1]) Das Princip desselben ist Folgendes: Das zu trennende Gemenge wird soweit abgekühlt, dass es durchweg hart und fest ist und zwar in einem vor äusserer Temperatureinwirkung gut geschützten Behälter. Ueberlässt man darauf das Gemenge sammt den umgebenden Abkühlungsflüssigkeiten sich selbst, so wird die Temperatur im Behälter, vorausgesetzt, dass die umgebende Temperatur höher ist, allmählich steigen. Sobald nun der niedrigste Schmelzpunkt eines Körpers in dem Gemenge erreicht ist, wird derselbe zu schmelzen beginnen und zwar allmählich, da die nöthige Schmelzwärme nur langsam von aussen hinzugeführt wird. Während dieses Schmelzens ist der entstehenden Flüssigkeit Gelegenheit gegeben, durch ein am Boden befindliches Sieb mit Leinwandfilter abzutropfen. Bei der ungefähren Schmelztemperatur wird der schmelzende Körper eine ganz geringe oder gar keine Lösungsfähigkeit für beigemengte feste Substanzen, resp. Lösungswärme besitzen. Durch mehrfaches Wiederholen des dargestellten Processes tropft zuletzt ein von den höher schmelzenden Substanzen völlig freies Oel ab bei constantem Schmelzpunkt. Durch jedwede Saug- oder Druckvorrichtung wird die Lösungsfähigkeit, besonders dicht am Filter, resp. beim Durchgange durch die Poren des Filters vollständig verändert, sodass eine solche Vorrichtung ganz ausgeschlossen werden muss. Falls nicht zu viel feste Substanz vorhanden ist, geht das Abtropfen in einem zweckmässigen Apparate auch schnell von statten.

Von ca. 2140 Grm. des mehrfach destillirten und, wie vorher angegeben, gereinigten Ausgangsmaterials wurden durch wiederholtes fractionirtes Schmelzen erhalten: 1483 Grm. Oel, 555 Grm. festes Produkt und ca. 90 Grm. Oel vom letzten Abpressen des festen Produktes bei – 4°. Diese letzten ca. 90 Grm. können, wie durch weiteres Ausfrieren festgestellt wurde, als ungefähr aus gleichen Theilen festen und flüssigen Methylnaphtalins bestehend angesehen werden. Sie lohnten die Trennung nicht mehr, da dieselbe zweckmässig nur mit grösseren Mengen vorzunehmen ist, und wurden zu andern Portionen behufs fractionirten Schmelzens zugegeben.

[1]) Inaug.-Dissert. S. 20 ff.

Die 1483 Grm. Oel waren so gut wie frei von festen Produkten. Eine mittlere Portion wurde für sich aufgefangen. Das Ganze wurde getrocknet und zeigte durchweg constante Schmelz- und Siedepunkte.

In den 555 Grm. festen Produktes waren noch wägbare Mengen Oel enthalten, was sich z. B. beim Stehen in der Wärme zeigte. Sie wurden durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Das Verhältniss des festen zum flüssigen Theile ergiebt sich hiernach als ca. 2 zu 5. Im Gegensatze hierzu giebt K. E. Schulze[1]) dieses Verhältniss wie ca. 3 zu 2 an. Er sagt, und diese Angabe ist die einzige über den Procentgehalt im Steinkohlentheer: „Im Kreosotöl des Handels, welches bei über 200° destillirt, sind durchschnittlich 6% enthalten. Durch Extraction der Carbolsäure und Rectificiren des Oeles, wobei die Fraction von 200°—300° aufgefangen wird, gelangt man zu einem Produkt, welches 10% der in Rede stehenden Körper enthält und zwar etwa 4% α-(flüssiges) und 6% β-(festes) Methylnaphtalin."

Diese grosse Verschiedenheit zwischen dem hier mitgetheilten Befunde und Schulze's Angabe lässt sich nicht dadurch allein erklären, dass Schulze's flüssiges Methylnaphtalin unzweifelhaft feste Produkte enthielt, noch ferner dadurch, dass Schulze's Kreosotöl ein anderes war, wie das der Fabrik in Wien-Angern, sondern allein dadurch, dass Schulze die ganze in seinem Kreosotöl, enthaltene Menge des Methylnaphtalins, also 10% des Kreosotöls prüfte, während das von Wien-Angern gelieferte Material nur einen Theil darstellte.

α-Methylnaphtalin ist ein schwach gelbliches, leichtflüssiges Oel und unveränderlich durch Luft und Licht. Der Schmelzpunkt liegt bei −22°, der Siedepunkt zwischen 240°—243° (Quecksilbersäule im Dampf, Barometerstand 759 Mm.).

Das spec. Gew. wurde mit der Mohr'schen Waage = 1,0005 bei 19° gefunden.[2]) Die Elementaranalyse ergab:

---

[1]) Ber. 17, 1528.

[2]) Schulze fand gleichfalls den Siedepunkt bei 240°–243°. (Ber. 17, 843.) Vom spec. Gew. giebt er leider nur das des Gemenges der Isomeren = 1,006 bei 15°. Dagegen stellten Fittig und Remsen bei

0,1560 Grm. Substanz lieferten 0,5312 Grm. Kohlensäure und 0,1016 Grm. Wasser.

	Berechnet für $C_{11}H_{10}$:	Gefunden:
C	92,96	92,80 %
H	7,04	7,23 „.

Das Oel löst sich leicht in Alkohol und Aether, sehr wenig in Wasser und ist mit Wasserdampf flüchtig. Es hat selbst ein starkes Lösungsvermögen. Es brennt mit leuchtender Flamme, leitet die Wärme schlecht, bricht das Licht sehr stark und zeigt keine Fluorescenz. Es besitzt einen eigenthümlichen aromatischen und an Naphtalin erinnernden Geruch, sowie einen etwas brennenden, seifigen Geschmack.

β-Methylnaphtalin krystallisirt aus Alkohol in durchsichtigen Blättern, ist leicht löslich in Lösungsmitteln wie Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol etc., schmilzt bei 32,5° und siedet zwischen 241°—242°. (Quecksilbersäule im Dampf, Barometerstand 759 Mm.[1]) Die Elementaranalyse ergab:

0,1330 Grm. Substanz lieferten 0,4526 Grm. Kohlensäure und 0,0827 Grm. Wasser.

	Berechnet für $C_{11}H_{10}$:	Gefunden:
C	92,96	92,80 %
H	7,04	7,15 „.

Die sonstigen Eigenschaften sind so ziemlich dieselben, wie beim flüssigen Methylnaphtalin, nur dass das feste in viel geringerem Grade mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Zu bemerken wäre noch, dass der Körper nicht zur Sublimation zu bringen war, obwohl er doch, wie der starke Geruch verräth, bereits bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Durch ganz

---

der ersten Auffindung des Kohlenwasserstoffes durch Synthese (Ann. Chem. **155**, 114) das spec. Gew. ihres flüssigen Methylnaphtalins = 1,0287 bei 11,5° fest und ferner den Siedepunkt bei 231°—232°. Schulze wiederholte die Fittig'sche Synthese und fand wiederum 240°—243°.

[1]) Schulze (Ber. **17**, 843) und Léon Roux (bei der Synthese Ann. Chim. [6] **12**, 289) fanden gleichfalls den Schmelzpunkt bei 32,5°. Schulze bestimmte auch den Siedepunkt bei 241°—242°. Dagegen fanden Fittig und Liebmann (Ber. **20**, 3182) den Schmelzpunkt bei 37°—38°. Ihr β-Methylnaphtalin war aus Methylnaphtolen gewonnen durch Destillation über erhitztem Zinkstaub. Die Methylnaphtole, deren Eigenschaften noch nicht näher festgestelit worden sind, stammten aus den Destillationsprodukten von Phenylhomoparaconsäure und Phenylisohomoparaconsäure.

gelindes Erwärmen auf lauwarmem Wasser wird dies Verdunsten sehr verstärkt.

Dass die Methylnaphtaline sehr reactionsfähige Körper sind, zeigt sich schon beim Sulfoniren. Aus vielen Versuchen — es wurden z. B. allein von α-Methylnaphtalinsulfonsäuren 15 Barytsalze auf ihren Barytgehalt geprüft — ergab sich Folgendes: Schon bei gewöhnlicher Temperatur gehen die einfach methylirten Naphtaline (möglichst trocken, da der Wassergehalt die Ausbeute sehr verringert) durch lange Berührung, besser aber durch Schütteln mit genau 1 Mol. concentrirter Schwefelsäure zum grössten Theile in Monosulfonsäuren über. Bei vielen andern wie den gegebenen Volumen- und Temperaturverhältnissen wurden stets Mischungen von Mono-, Di- und Trisulfonsäuren erhalten. Schon durch Schütteln mit 2 Mol. conc. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur trat höhere Sulfonirung ein. Bei jedem Versuch konnten mit Sicherheit stets zwei Sulfonsäuren unterschieden werden, zunächst durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Baryt- und Bleisalze. In der Kälte, resp. bei gewöhnlicher Temperatur und etwas Kühlung während des Schüttelns entstanden fast ausschliesslich die leichter löslichen Säuren, resp. Salze und nur Spuren der weniger löslichen Salze. Der Länge und Höhe des Erwärmens entsprach die Quantität der schwerer löslichen Salze. Die freien Säuren unterscheiden sich besonders dadurch von einander, dass die des leichter löslichen Salzes an der Luft zerfliesslich, die des schwerer löslichen Salzes an der Luft nicht zerfliesslich sind.

Aus den Baryt- und Bleisalzen wurden stets drei Theile gewonnen, um das Salz, welches sich zuerst absetzte, von dem in der letzten Mutterlauge enthaltenen völlig zu trennen. Was beim Abdampfen der Mutterlauge zuerst ausfiel, wurde für sich auf dem Filter gesammelt und danach ein- bis zweimal mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Wasser stehen gelassen. So konnte jede Spur der leichter löslichen Salze entfernt werden. Zweitens wurde die Hauptmasse zur Krystallisation gebracht. Endlich diente die letzte Mutterlauge, welche event. zuvor entfärbt wurde, zur Darstellung des letzten, leicht löslichen Salzes.

Die Löslichkeit der beiden isomeren Barytsalze der Mono-

sulfonsäuren verhält sich wie ca. 1 zu 6 sowohl beim α- wie beim β-Methylnaphtalin. Die Löslichkeit der Barytsalze des β-Methylnaphtalins ist ungefähr nur halb so gross wie beim α-Methylnaphtalin.

In Betreff der Krystallisation der freien Säuren, sowie der Baryt-, Blei-, Kali- und Natronsalze ist zu bemerken, dass diese Körper geringe Krystallisationsfähigkeit besitzen, dass sie jedoch alle, besonders beim Arbeiten mit grösseren Mengen und unter dem Mikroskope eine bestimmte, von einander verschiedene Structur zeigen, die meist aus kleinen Kügelchen besteht, resp. warzenförmig gestaltet ist.

α-Methylnaphtalinmonosulfonsaurer Baryt I ist das letzte, (siehe oben) leicht lösliche Salz. Sämmtliche Barytsalze verloren ihr Krystallwasser erst durch andauerndes Trocknen bei 140°—150°.

Die Analyse des trocknen Salzes ergab:

0,3760 Grm. Substanz lieferten 0,15056 Grm. Baryumsulfat.

Berechnet für $C_{22}H_{18}S_2O_6Ba$:	Gefunden:
Ba 23,66	23,54 %.

Die Krystallwasserbestimmung ergab:

0,1398 Grm. Substanz verloren 0,0134 Grm. Wasser, entsprechend 9,6 %. 3 Mol. Krystallwasser verlangen 9,3 % Wasser. Die Formel des krystallisirten Salzes ist demnach:

$$(C_{10}H_6CH_3SO_3)_2Ba + 3H_2O.$$

Zur Löslichkeitsbestimmung wurde die Menge des (über Schwefelsäure getrockneten) Salzes gewogen, welche in 10 Ccm. der bei 22° gesättigten Lösung enthalten war. Es wurden erhalten 0,2072 Grm.; d. h. ein Theil wird von ca. 50 Theilen Wasser von 22° gelöst.

Die Blei-, Kali- und Natronsalze krystallisiren ähnlich wie das Baryumsalz und sind im Wasser gut löslich.

Ein Monosulfonchlorid der letzten Säure des α-Methylnaphtalins (durch Erwärmen mit PCl_3 erhalten) sowie ferner das Monosulfonamid — durch Umsetzen des Chlorids mit Ammoniumcarbonat — konnte nicht in einem zur Analyse geeignetem Zustande erhalten werden. Beide Körper waren bräunliche, dickflüssige Oele, aus denen sich nach einiger Zeit unter dem Exsiccator in der Kälte einige wenige Krystalle ausschieden, die sich jedoch auch nach Monaten nicht vermehrt hatten.

α-Methylnaphtalinmonosulfonsaurer Baryt II ist das erwähnte erste, schwer lösliche Salz.

Die Analyse ergab:

0,3548 Grm. Substanz lieferten 0,14266 Grm. Baryumsulfat.

Berechnet für $C_{22}H_{18}S_2O_6Ba$:		Gefunden:
Ba	23,66	23,61 %.

Die Krystallwasserbestimmung ergab:

0,3504 Grm. Substanz verloren 0,0318 Grm. Wasser, entsprechend 9 % Wasser. 3 Mol. Krystallwasser verlangen 9,3 %.

Die Formel des krystallisirten Salzes ist demnach:

$$(C_{20}H_6CH_3SO_3)_2Ba + 3H_2O.$$

Es krystallisirt in runden Kügelchen, die oft zu geraden Reihen geordnet sind.

Zur Löslichkeitsbestimmung wurde die Menge des (über Schwefelsäure getrockneten) Salzes gewogen, welche in 10 Ccm. der bei 22° gesättigten Lösungen enthalten war. Es wurden erhalten:

0,0326 Grm., d. h. 1 Thl. wird von ca. 310 Thln. Wasser von 22° gelöst.

β-Methylnaphtalinmonosulfonsaurer Baryt I. Es ist das letzte, (siehe früher) leicht lösliche Salz.

Die Analyse ergab:

0,3247 Grm. Substanz lieferten 0,13056 Grm. Baryumsulfat.

Berechnet für $C_{22}H_{18}S_2O_6Ba$:		Gefunden:
Ba	23,66	23,62 %.

Die Krystallwasserbestimmung ergab:

0,1234 Grm. Substanz verloren 0,0134 Grm. Wasser, entsprechend 10 % Wasser. 3 Mol. Krystallwasser verlangen 9,3 % Wasser. Die Formel des krystallisirten Salzes ist demnach $(C_{10}H_6CH_3SO_3)_2Ba + 3H_2O$.

Es krystallisirt in Klümpchen, die bei guter Ausbildung sich unter dem Mikroskop als aus kleinen Nadeln bestehend zeigen.

Zur Löslichkeitsbestimmung wurde die Menge des (über Schwefelsäure getrockneten) Salzes gewogen, welche in 10 Ccm. der bei 22° gesättigten Lösung enthalten war.

Es wurde erhalten:

0,1120 Grm., d. h. 1 Thl. wird von ca. 90 Thln. Wasser von 22° gelöst.

Die Blei-, Kali- und Natronsalze krystallisiren ähnlich wie das Baryumsalz und sind in Wasser löslich.

β-Methylnaphtalinmonosulfonsaurer Baryt II ist das erste, schwer lösliche Salz.

Die Analyse ergab:

0,2862 Grm. Substanz lieferten 0,11436 Grm. Baryumsulfat.

Berechnet für $C_{22}H_{18}S_2O_6Ba$:		Gefunden:
Ba	23,66	23,48 %.

Die Krystallwasserbestimmung ergab:

0,1734 Grm. Substanz verloren 0,0053 Grm. Wasser, entsprechend 3 % Wasser.[1]) 1 Mol. Krystallwasser verlangt 3,3 %.

Die Formel des krystallisirten Salzes ist demnach:

$$(C_{10}H_5 . CH_3 . SO_3)_2Ba + H_2O.$$

Es zeigt sich unter dem Mikroskop als Haufwerk von Nadeln.

Zur Löslichkeitsbestimmung wurde die Menge des (über Schwefelsäure getrockneten) Salzes gewogen, welche in 10 Ccm. der bei 22° gesättigten Lösungen enthalten war. Es wurden erhalten:

0,0190 Grm., d. h. 1 Thl. wird von rund 530 Thln. Wasser von 22° gelöst.

Zum Schlusse sei bemerkt, dass der Theil der Arbeit, welcher die längste Zeit in Anspruch genommen hat, dass die Naphtolschmelze weder bei den bisher üblichen noch bei vielfach geänderten Volumen-, Temperatur- und Druckverhältnissen Produkte lieferte, aus denen reine, farblose Methylnaphtole gewonnen werden konnten.

Wenn auch bei gewissen Verhältnissen die Ausbeuten quantitativ gute waren, gelang es doch auf keine Weise, trotz vielfacher Mühe, aus den dunkeln, resp. schwarzen, theilweise zähen Massen farblose, krystallinische Methylnaphtole zu erhalten. Dass aber neue Naphtole vorlagen, konnte besonders durch charakteristische Azofarbstoff-Reactionen erkannt werden.

Herr Prof. Wichelhaus setzt sich in der zu Anfang erwähnten Abhandlung mehrfach nicht nur mit meiner Dissertation, sondern mit allen andern Autoren in betreff der Methylnaphtaline in Widerspruch. Da derselbe aber die anderen Angaben völlig ignorirt[2]) und dabei auch nicht den Schatten eines Beweises für seine Behauptungen beibringt, so dürfte es wohl kaum erforderlich sein, seine Feststellungen im einzelnen

---

[1]) Dieses Salz war zusammengespart und hatte Monate lang über Schwefelsäure gestanden, wobei es vielleicht 2 Mol. Krystallwasser verloren hat; denn die drei anderen isomeren Barytsalze enthalten 3 Mol. Krystallwasser.

[2]) Ein einziges Citat findet sich. Dasselbe ist jedoch irrthümlich. Herr Wichelhaus sagt nämlich vom β-Methylnaphtalin: „Es schmilzt, wie Fittig und Liebmann bei der Synthese fanden, bei . . . .“ Die erste und einzige Synthese des β-Methylnaphtalins rührt aber von Léon Roux (Ann. Chim. [6] 12, 289) her, während Fittig, wie schon erwähnt, der erste war, dem die Synthese des α-Methylnaphtalins gelang. (Ann. Chem. 155, 114.)

zu widerlegen. Herr Wichelhaus beweist ja nicht einmal, dass er überhaupt Methylnaphtaline in Händen gehabt hat. Er giebt z. B. nicht eine einzige Analyse, weder von den Kohlenwasserstoffen, noch von irgend einem Derivat! Und trotzdem sagt er unter anderem von den Methylnaphtalinen[1]: „Dieselben haben in reinem Zustande folgende Eigenschaften..." und ferner[2]: „Beim Abkühlen auf 0° erstarrt dasselbe (β-Methylnaphtalin) und ist nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol ganz rein. (!) Der Schmelzpunkt wurde dann (!) bei 38° gefunden," mit welchen Worten die ganze Abhandlung schliesst.

Herr Wichelhaus ist offenbar allen Ernstes der Meinung, durch Ausfrieren in Verbindung mit Absaugen die vollständige Trennung der Isomeren bewerkstelligt zu haben, — was bisher vergebens versucht ist — ohne jedoch irgend welche Spur eines Beweises auch nur anzustreben.

Hier einige weitere Behauptungen des Hrn. Wichelhaus: Er sagt z. B.: „dass die Verfahren der Trennung (der Methylnaphtaline) durch Destilliren und Ausfrieren unzureichend seien, weil fremde Beimengungen dadurch nicht entfernt werden . . . . ." „Die den Methylnaphtalinen", fährt er fort, „hartnäckig anhaftende Beimengung ist aber nicht, wie ich anfangs glaubte, eine (!) stickstoff- oder schwefelhaltige Verbindung, sondern ein dritter Kohlenwasserstoff, nämlich Diphenyl.

Bei einer (!) Nitrirung des durch Destilliren oder Ausfrieren gereinigten α-Methylnaphtalins blieb Diphenyl unverändert in solcher Menge zurück, dass es aus Alkohol in farblosen Blättern vom Schmelzp. 71°, die mit unzweideutigem Ergebniss analysirt wurden, erhalten werden konnte."

Obwohl also die „Menge" Diphenyl offenbar schon zur Siedepunktsbestimmung nicht mehr ausgereicht hat, obwohl ferner Reingruber[3]), als er die Methylnaphtaline im Steinkohlentheer auffand, ebenfalls einen Körper vom Schmelzp. 71° als Diphenyl ansah, der sich jedoch schliesslich als zusammengesetzt erwies, obwohl auch weiterhin das Vorkommen des Diphenyls im Steinkohlentheer theils behauptet, theils geleugnet wird, glaubt Hr. Wichelhaus in Folge „einer Nitrirung" und

[1]) Ber. **24**, 3920. [2]) Das. S. 3921.
[3]) Ann. Chem. **206**, 380.

der Analyse mit dem „unzweideutigen Ergebniss“ diese streitige Angelegenheit einfach durch die Vorschrift erledigen zu können[1]): „Man muss also, wenn man aus Steinkohlentheer reines Methylnaphtalin herstellen will, von Diphenyl trennen.“

Zum Schlusse noch einige Worte über das von Herrn Wichelhaus empfohlene Verfahren zur Abscheidung von Diphenyl, resp. Reindarstellung von Methylnaphtalin vermittelst Pikrinsäure: Zunächst vergisst Hr. Wichelhaus, dass in jedem aus Steinkohlentheer stammenden Methylnaphtalin[2]) geringe Quantitäten von Naphtalin, den Aethylnaphtalinen, den Dimethylnaphtalinen, den Aethylennaphtalinen stets unzweifelhaft enthalten sind. Diese und andere Beimengungen werden theilweise beim Ausfrieren abgeschieden, theilweise, besonders aus dem festen β-Methylnaphtalin, durch Umkrystallisiren entfernt. Das von Hrn. Wichelhaus zur Reindarstellung des β-Methylnaphtalins angegebene, sehr umständliche Verfahren vermittelst der Pikrate hat nicht den geringsten Zweck, da alle die mit den Methylnaphtalinen verwandten, z. B. die vorher aufgeführten Kohlenwasserstoffe gleichfalls Pikrate bilden und gemäss der Vorschrift des Hrn. Wichelhaus auch nach Anwendung seiner Methode das β-Methylnaphtalin noch „zweimal“ umzukrystallisiren ist.

Diese seine Methode stammt übrigens von Hrn. Dr. R. Schneider, der dieselbe im technologischen Institute des Hrn. Wichelhaus sowohl zur Entfernung der Beimengungen als auch zur Trennung der beiden Isomeren angewendet hat, jedoch ebenso wie Hr. Wichelhaus in beiden Fällen mit negativem Ergebniss. Uebrigens stammt auch der in seiner Abhandlung beschriebene Apparat zum Ausfrieren nicht von Hrn. Wichelhaus.

---

[1]) Ber. 24, 3919.

[2]) Selbstverständlich kann nur das Rohmethylnaphtalin vom Siedepunkt 239°—243° ernsthaft in Betracht kommen, da ein gleichfalls von Hrn. Wichelhaus aufgeführtes Material vom Siedep. 233°—262° überhaupt nicht als Methylnaphtalin angesehen werden kann und, falls es nicht gerade centnerweise zur Verfügung steht (Hr. Wichelhaus hat ca. 2 Kilo gehabt), die Verarbeitung auf Methylnaphtalin durch fractionirte Destillation etc. gar nicht lohnt.

Ueber Doppelhalogenverbindungen des Goldes;

von

Emil Petersen.

Bei einigen Untersuchungen über die allotropen Modificationen des Goldes[1]) benutzte ich zur Darstellung dieses die von J. Thomsen[2]) angegebene Methode. Als Ausgangspunkt für die Darstellung der Chlorverbindungen dient das Produkt der Einwirkung von Chlor auf das mit Schwefeldioxyd ausgefällte Gold. Nach Thomsen werden dabei sehr nahe 2 At. Chlor von 1 At. Gold aufgenommen, weshalb er das Produkt als eine Doppelverbindung der zwei bekannten Chloride ansieht, also von der Zusammensetzung: Au_2Cl_4. Dieses Resultat ist, wie die Existenz der Verbindung überhaupt und auch die der analogen Bromverbindung, später von G. Krüss und F. W. Schmidt[3]) bestritten worden. Nach diesen ist nämlich das Gold im Stande, weit mehr Chlor (oder Brom) aufzunehmen, als 2 At. auf 1 At. Au. Auch liess die Verbindung durch Behandeln mit eiskaltem Wasser oder mit wasserfreiem Aether einen ungelösten Rest zurück, der nur sehr wenig Halogen enthält, während die Verf., bei Annahme eines Doppelchlorids, als Rückstand wesentlich Goldchlorid erwarteten. Sie schlossen daraus, dass das Produkt aus einem Gemisch von Gold und Trichlorid in wechselnden Verhältnissen bestehe. Dagegen machte Thomsen[4]) aber geltend, dass die Ursache des Misslingens der Versuche von Krüss und Schmidt in einer mangelhaften Arbeitsmethode zu suchen sei. Zur Bildung des Doppelchlorids ist erforderlich: erstens ein rascher Chlorstrom und zweitens, dass die Reactionswärme soweit möglich nicht abgeleitet wird. Sucht man die erloschene Reaction durch Zufuhr äusserer Wärme wieder zu beleben, so wird das schon gebildete Doppelchlorid in Trichlorid und Gold zersetzt, welches letztere dann mehr Chlor aufnimmt. Trotzdem bestanden Krüss und Schmidt[5]) auf

[1]) Z. physik. Ch. 8, 618.
[2]) Therm. Unters. 3, 398.
[3]) Ber. 20, 2634.
[4]) Dies. Journ. [2] 37, 105.
[5]) Das. 38, 77.

ihrer ersten Annahme, doch haben sie in mehreren erneuerten Versuchen Zahlen erhalten, welche sehr gut mit der Formel Au_2Cl_4 übereinstimmen.

Als ich bei der oben genannten Gelegenheit Gold mit Chlor behandelte, verfuhr ich genau nach Thomsen's Vorschrift. Das U-Rohr mit dem Golde wurde in Baumwolle gut eingepackt, und ein schneller Chlorstrom durchgeleitet, nachdem die Reaction durch schwaches Erwärmen eingeleitet war. Wenn die Flüssigkeit in der Absperrungsflasche nach Unterbrechung des Stromes nicht mehr steigt, so ist der Process zu Ende; mittelst Durchsaugen von trockner Luft wird das überschüssige Chlor verdrängt, und die absorbirte Chlormenge kann durch einfache Wägung des Rohres vor und nach dem Versuche bestimmt werden.

Eine kleine Menge von Goldchlorid wird immer sublimirt, wie von allen früheren Verfassern angegeben. Sie bedeckt als lose Masse das feste Reactionsprodukt. Durch Herausschütteln dieses und Bestimmung der in ihm enthaltenen Goldmenge erfährt man die Zusammensetzung.

Die Versuche ergaben das Folgende:

1. 15,20 Grm. Au absorbirten 5,80 Grm. Cl; Rechnung 5,47 Grm.
2. 14,54 Grm. Au absorbirten 5,40 Grm. Cl; Rechnung 5,23 Grm.
3. 14,28 Grm. Au absorbirten 6,14 Grm. Cl; Rechnung 5,39 Grm.

Bei allen drei Versuchen wurde anfangs etwas erwärmt, bei dem letzten (zufällig) ziemlich stark. Die absorbirte Chlormenge übersteigt etwas die für zwei Atome berechnete. Es zeigt sich aber, dass es gar nicht nothwendig ist, die Reaction durch äussere Wärme einzuleiten, wenn man nur Sorge dafür trägt, das Gefäss mit dem möglichst feinvertheilten Golde gut einzupacken und einen sofort sehr lebhaften Strom von Chlor darüber zu leiten.

Die folgenden zwei Versuche sind auf diese Weise ausgeführt.

4. 39,57 Grm. Au absorbirten 13,69 Grm. Cl; Rechnung 14,23 Grm.
5. 14,81 Grm. Au absorbirten 5,29 Grm. Cl; Rechnung 5,33 Grm.

Die procentischen Mengen von Chlor im Produkte sind folgende:

	Berechnet:	Gefunden:				
		1.	2.	3.	4.	5.
Cl	26,45	27,62	27,08	29,07	25,70	26,32 %.

Im letzten Versuche sind also fast genau 2 At. Cl für 1 At. Au aufgenommen. Was die Zusammensetzung des Produktes betrifft, so sind theoretisch nur drei Möglichkeiten vorhanden; es kann sein:

1. $AuCl.AuCl_3$ (wesentlich), wie Thomsen annimmt,
2. $Au + 2AuCl_3$, wie Krüss und Schmidt behaupten, oder schliesslich
3. eine Mischung beider.

Um diese Frage zu entscheiden, habe ich versucht, das Präparat mit einem Lösungsmittel zu behandeln, welches das Trichlorid löst, ohne das Monochlorid zu zersetzen. Wasser oder wasserfreier Aether, welche beide auch Krüss und Schmidt versucht haben, lassen sich nach meiner Erfahrung nicht in Anwendung bringen. Aether (durch eine Kältemischung abgekühlt) löst das Trichlorid sehr langsam; selbst nach stundenlangem Auswaschen (in dem unten beschriebenen Apparat) blieb das Durchlaufende stark gefärbt; wahrscheinlich findet eine fortwährende Zersetzung statt. Wasser, selbst eiskaltes, zersetzt das Monochlorid sehr lebhaft.

Dagegen lässt sich absolut wasserfreier Alkohol, mittelst einer Kältemischung stark abgekühlt, wohl anwenden. Wenn dieser nur das Trichlorid löst, das Monochlorid aber unverändert zurücklässt, so kann man durch Bestimmung des Verhältnisses zwischen dem Gold im gelösten und im ungelösten Theil entscheiden, welcher von den drei obigen Fällen vorliegt. Im ersten muss das genannte Verhältniss gleich eins, im zweiten gleich zwei sein, im letzten zwischen beiden liegen. Ausserdem giebt die Bestimmung des Chlorgehaltes im Reste über die ursprüngliche Zusammensetzung Aufklärung.

Für die Extraction mit Alkohol verwendete ich den folgenden Apparat: Eine 300—400 Ccm. fassende Flasche enthält den Alkohol, durch den Stöpsel geht ein Chlorcalciumrohr (zum Trocknen der eintretenden Luft) und weiter ein zweimal gebogenes Rohr mit Glashahn. Dieses führt den Alkohol in einen kleineren cylindrischen Behälter. In diesen wird eine willkürliche Menge der Substanz (2—4 Grm.) gebracht, nachdem sie in einem Exsiccator fein gepulvert worden ist. Durch den Stöpsel dieses Behälters geht weiter ein Rohr, das den Stiel eines Rührers führt, und schliesslich ein zweimal

gebogenes, mit Glashahn versehenes Rohr zur Entfernung der Lösung des Trichlorids. Letzteres Rohr geht fast bis auf den Boden des Behälters, ist unten erweitert und erst mit Leinwand, dann mit Filtrirpapier umbunden. Dieses Rohr führt zu einem dritten Behälter, welcher die Lösung des Trichlorids aufnimmt. Die beiden ersten Gefässe sind von einer Kältemischung umgeben. Die Bewegung der Flüssigkeiten im Apparate wird durch Saugen bewerkstelligt.

In diesem Apparate wurde die Substanz nun so lange und so häufig mit Alkohol bei -20° behandelt, bis kein Trichlorid oder nur Spuren desselben im Reste vorhanden sein konnten. Schon nach drei bis vier Auswaschungen ist die anfangs rothbraune Farbe des Durchgelaufenen lichtgelb geworden; später hat sie nur einen ganz schwachen gelben Stich. Dieser hält sich aber hartnäckig, selbst bei stundenlangem Auswaschen. Nur wenn man sehr schnell hindurchsaugt, verschwindet er gänzlich, kommt aber wieder zum Vorschein, wenn der Alkohol einige Zeit mit der Substanz in Berührung bleibt.

Bei den ersten drei unten angeführten Versuchen sind je 200—300 Ccm. Alkohol für 10—15 Auswaschungen verwendet, im letzten Versuche 4—5 Mal soviel, wobei der Alkohol jedesmal längere Zeit mit der Substanz in Berührung blieb.

Versuch	Au gelöst	Au ungelöst	Verhältniss	Cl im Reste (Rechn. 15,24 %)
I.	1,451	1,412	1,03	15,96 %
II.	2,028	1,916	1,06	14,50 „
III.	1,373	1,214	1,13	13,86 „
IV.	2,236	1,716	1,30	12,22 „

Die Versuche zeigen unzweifelhaft, dass die Substanz jedenfalls nicht ausschliesslich aus Gold und Trichlorid bestehen kann. Dass sie etwas Trichlorid (und somit etwas nicht angegriffenes Gold) enthält, lässt sich daraus schliessen, dass unter dem Mikroskope kleine Krystalle in der Hauptmasse ersichtlich sind. Weiter geht dies aus dem Versuche I hervor, in welchem, wie es scheint, noch ein wenig Trichlorid im ungelösten Reste war, während doch die Menge des

gelösten Goldes die des ungelösten um ein Geringes übertrifft. Dies gilt für alle Versuche, um so mehr (was namentlich aus dem letzten Versuche erhellt), je mehr Alkohol angewendet ist und je länger er in Berührung mit der Substanz war. Die Ursache dieses Verhaltens kann keine andere sein, als dass auch Alkohol, selbst bei dieser niedrigen Temperatur, bei längerer Berührung zersetzend auf das Monochlorid einwirkt. Es ist jedoch ausser Zweifel, dass die Hauptmenge der Substanz die Zusammensetzung $AuCl.AuCl_3$ besitzt.

Aller Wahrscheinlichkeit nach sind die beiden Chloride zu einem Doppelchlorid chemisch verbunden und nicht mechanisch mit einander vermischt. Um jedoch den letzten Zweifel daran zu beseitigen und zugleich eine weitere Bestätigung der gewonnenen Resultate zu erreichen, habe ich einige thermochemische Versuche angestellt, indem ich die Substanz in verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelöst und die Wärmetönung gemessen habe. Im Calorimeterbehälter befanden sich 900 Grm. Chlorwasserstoffsäure von der Zusammensetzung $HCl + 900\,H_2O$. Etwa 20 Grm. des im Versuche IV gewonnenen Präparates wurden nach Ablesen der Temperatur darin gelöst. Die Zersetzung ist schnell vollendet und das Temperaturgleichgewicht im Calorimeter nach einigen Minuten hergestellt. Nach Beendigung des Versuches wurden etwa 300 Grm. der Lösung genau abgewogen und darin die Goldmenge wie gewöhnlich bestimmt. Bezeichnet s den Bruchtheil eines Grammatomes Gold, welcher in jedem Versuche gelöst wird, ferner A die abgewogene Menge der Lösung in Grammen, a die darin enthaltene Goldmenge, so ist

$$\frac{1}{s} = \frac{197{,}2}{900} \cdot \frac{A-a}{a}.$$

Unten haben die Buchstaben die gewöhnliche Bedeutung.[1]) Der Wasserwerth des Calorimeterbehälters mit Rührer und Thermometer beträgt 9,7 Grm.

$\frac{1}{s}$	T	ta	tb	R	Mittel
22,38	17,3	17,210	17,714	10261 c	10293 c
23,26		17,068	17,556	10326 c	

[1]) Therm. Unters. 1, 20.

Aus den von Thomsen[1]) gegebenen thermochemischen Daten des Goldes berechnet man:

$$(AuCl_3, HClAq) = (AuCl_3, Aq) + (AuCl_3Aq, HClAq) = 8980^c.$$

Da nun weiter $(3\,AuCl, HClAq) = 4980^c$ ist, so würde eine mechanische Mischung von der gleichen Anzahl Molekülen der beiden Chloride eine Wärmeentwicklung von 7935^c für jedes Grammatom gelöstes Gold geben. Die Abweichungen dieser Zahlen von der oben gefundenen betragen resp. 1313^c und 2358^c, was die Versuchsfehler beträchtlich übertrifft. Es kann somit weder eine Mischung von metallischem Golde mit Trichlorid, noch eine Mischung der beiden Chloride vorliegen.

Es muss also angenommen werden:

1. Dass bei Einwirkung eines raschen Stromes von Chlor auf fein vertheiltes Gold ohne Zufuhr äusserer Wärme, aber mit Zurückhaltung der Reactionswärme wesentlich Golddoppelchlorid Au_2Cl_4, nebst kleineren Mengen des Trichlorids gebildet wird; und

2. dass das Golddoppelchlorid durch Behandeln mit abgekühltem Alkohol Trichlorid an diesen abgiebt, während der Rest aus Monochlorid besteht, welches jedoch durch längere Einwirkung des Alkohols theilweise in Gold und Trichlorid zersetzt wird.

Wenn von dem kleinen Gehalt an Trichlorid im Reactionsprodukte abgesehen wird, so lässt sich aus dem oben mitgetheilten calorimetrischen Versuche die Wärmetönung bei der Bildung des Doppelchlorids aus den zwei Componenten durch die folgende Gleichung berechnen:

$$3(AuCl, AuCl_3) + (3\,Au_2Cl_4 : 4\,HClAq) = (3\,AuCl, HClAq) + 3(AuCl_3, HClAq).$$

Es wird[2]):

$$(AuCl, AuCl_3) = -3084^c),$$

so dass die Bildung von einer recht beträchtlichen Wärmebindung begleitet sein sollte, was mit der leichten Zersetzbarkeit der Verbindung übereinstimmt.

---

[1]) Therm. Unters. 3, 411. [2]) Das.

Auch das der Chlorverbindung entsprechende Doppelbromid ist von Thomsen durch wiederholtes Behandeln von fein vertheiltem Golde mit Brom zuerst dargestellt worden. Krüss und Schmidt fanden aber, dass das Gold weit mehr Brom, als 2 At. auf 1 At. Gold, aufnimmt — ein mir ganz unerklärliches Resultat. Ich versetzte sehr feinvertheiltes Gold mit überschüssigem Brom unter öfterem Umrühren, entfernte nach längerem Stehen den Ueberschuss von Brom mittelst Durchsaugens eines trocknen Luftstromes, pulverisirte das Produkt sehr fein und wiederholte diese Operationen, bis kein Brom mehr absorbirt wurde, was in der Regel nach 3—4 Behandlungen erreicht ist.

1. 10,94 Grm. Au absorbirten 8,42 Grm. Br; Rechnung für 2 At. Br 8,87 Grm.

2. 11,13 Grm. Au absorbirten 8,80 Grm. Br; nachdem es auf dem Wasserbade mit Br behandelt war, absorbirte es weiter etwas Br, im Ganzen 9,33 Grm.; Rechnung 9,02 Grm.

3. 21,10 Grm. Au wurden in einem mit Baumwolle gut verpackten Gefäss, wie vorher, mit Brom behandelt; die absorbirte Brommenge betrug 17,30 Grm.; Rechnung 17,12 Grm.

Obgleich es mir nicht zweifelhaft schien, dass sich auch hier ein Doppelbromid bildet, versuchte ich doch, eine weitere Bestätigung dafür zu erlangen. Es gelang mir aber nicht, durch ein Lösungsmittel das Tribromid vom Monobromid zu trennen. Letzteres wird sowohl von Wasser als von wasserfreiem Aether zersetzt. Auch das Tribromid wird von Aether reducirt; eine Lösung scheidet nach dem Stehen metallisches Gold ab. Wasserfreier Alkohol löst das Tribromid nur sehr langsam und zersetzt ausserdem das Monobromid. Dass dieses leichter als das entsprechende Chlorid zersetzt wird, steht wohl damit in Verbindung, dass die Bildungswärme des Chlorids positiv, die des Bromids aber negativ ist.

Diese Versuche geben also keine entscheidende Antwort auf die Frage über die Existenz der Verbindung. Glücklicherweise stellt aber die thermochemische Untersuchung die Sache ganz ausser Zweifel. Bromirtes Gold wurde — ganz wie vorher das chlorirte — in verdünnter Bromwasserstoffsäure gelöst und die Wärmetönung durch die folgenden Versuche gemessen:

$\frac{1}{s}$	T	ta	tb	R	Mittel
17,80	19,8	19,346	19,760	6704 c	6764 c
17,86		19,440	19,360	6824 c	

Die berechnete Wärmetönung gilt (wie beim Chlorid) für 1 At. gelöstes Gold. Für dieselbe Menge giebt Thomsen's Versuch:

Für $AuBr_3$: 3940 c; für $AuBr + AuBr_3$: 3868 c.

Die Differenzen, welche resp. ca. 2800 c und ca. 2900 c betragen, überschreiten weit die Grenzen der Versuchsfehler und zeigen, dass weder eine Mischung von Gold und Tribromid, noch eine Mischung der beiden Bromide vorliegen kann.

Auf analoge Weise wie für die Chlorverbindung berechnet man die Bildungswärme des Doppelbromids aus den Componenten:

$$(AuBr, AuBr_3) = -3860\ c.$$

Die Zersetzung des Doppelbromids in Mono- und Tribromid ist also von einer noch grösseren Wärmeentwicklung als die des Chlorids begleitet.

Krüss und Schmidt schliessen ihre Abhandlung über dieses Thema mit dem Vorschlage, Au_2Cl_4 und Au_2Br_4 aus der Reihe der Goldverbindungen zu streichen. Dagegen muss ich den Anspruch erheben, dass sie wieder in ihre vollen Rechte eingesetzt werden.

Kopenhagen, Universitäts-Laboratorium.

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CXI. Zur Kenntniss der Chinaalkaloïde, speciell des Chinins;

von

Ad. Claus.

In dem zweiten Juliheft der diesjährigen Compt. rend.[1]) findet sich unter dem Titel:

„Sur les jodomethylates de quinine"

eine Note von M. E. Grimaux, in welcher der Verfasser aus dem Verhalten dieser Methylate gegen Alkalien in der Kälte bestimmen (déterminer) zu können angiebt, an welches von den beiden Stickstoffatomen des Chinins sich das zuerst antretende Molekül Jodmethyl anlagert. — Abgesehen davon, dass diese Frage für die Chinaalkaloïde im Allgemeinen schon früher auf anderen Wegen — z. B. schon vor 11 Jahren von mir und Weller[2]) durch Oxydation der verschiedenen Monoalkylderivate — dahin erledigt ist, dass das zuerst sich an die Chinaalkaloïde addirende Molekül Halogenalkyl nicht an dasjenige Stickstoffatom tritt, welches in der bei der Oxydation entstehenden Cinchoninsäure, resp. Chininsäure als Chinolinstickstoff enthalten ist, — und abgesehen davon, dass M. Grimaux ebenso wie diese Untersuchungen auch die zahlreichen neueren Arbeiten über die Einwirkung von Alkalien auf quaternäre Halogenalkylate[3]) und deren gerade für die Entscheidung dieser Frage so besonders wichtigen Ergebnisse ganz unberücksichtigt gelassen hat; könnte ich mich mit den von M. Grimaux gezogenen Schlussfolgerungen, soweit es sich nur und allein um das Endergebniss derselben als solches handelt, wohl einverstanden erklären, insofern M. Grimaux für das Chinin speciell

[1]) Compt. rend. **115**, 117.

[2]) Ber. **14**, 1923.

[3]) Nicht nur der Chinaalkaloïde, sondern auch anderer Alkaloïde und verschiedener einfacherer Chinolin- und Isochinolin-Derivate.

betreffs der Functionen seiner beiden Stickstoffatome im Grossen und Ganzen zu einem ähnlichen Resultat kommt, wie ich es auch einige Monate vorher[1]) erst wieder für die vier Chinaalkaloïde allgemein als das Ergebniss meiner langjährigen Studien in ausführlicher Begründung zusammengefasst habe. Allein merkwürdiger oder auffallender Weise führen diejenigen Betrachtungen und Auffassungen, von welchen M. Grimaux in seinen Erörterungen ausgeht, bei consequenter Durchführung und bei logischer Verfolgung gar nicht zu dem von ihm angegebenen Resultat, haben ihm vielmehr allein mit Hilfe einiger mehr als gewagter, durchaus ungerechtfertigter Annahmen gestattet, den Anschluss an die von mir auf sicherer Grundlage gewonnene Definition zu erreichen.

Daher scheint es mir geboten, den Ausführungen des M. Grimaux im Folgenden etwas näher zu treten und namentlich die in denselben enthaltenen Irrthümer und die damit verbundenen Trugschlüsse etwas eingehender zu beleuchten.

Wenn zunächst M. Grimaux S. 118 seines Aufsatzes in Betreff des Di-Jodmethylates des Chinins wörtlich sagt:

> *„En essayant l'action à froid des alcalis sur le di-jodomethylate, j'ai observé, au contraire, une transformation rapide.“*

so klingt das, namentlich nach dem vorhergehenden richtigen Citat über die Zersetzung des Mono-Jodmethylates durch Alkalien, als ob M. Grimaux zuerst diese leichte Einwirkung von Alkalien in der Kälte auf die Di-Halogenalkylate der Chinaalkaloïde beobachtet hätte. Das ist bekanntlich jedoch durchaus nicht der Fall; vielmehr ist schon im Jahre 1880 in einer Abhandlung von mir und Kemperdick „Ueber die Aethylderivate des Cinchonins“[2]) ziemlich eingehend angegeben worden, dass die Di-Jodalkylverbindungen des Cinchonins und des Cinchonidins nicht nur durch Kali, sondern auch durch Ammoniak sogar schon in der Kälte

[1]) Ann. Chem. **269**, 232 ff.; und speciell S. 272.
[2]) Ber. **13**, 2289.

unter Bildung jodfreier, in Aether leicht löslicher Körper von basischen Eigenschaften zersetzt werden. Ist dabei auch damals nicht ausdrücklich hervorgehoben, dass für die Di-Jodalkylate des Chinins und des Chinidins die gleiche Reaction gilt, so versteht sich das der ganzen theoretischen Auffassung nach, in der ich von vornherein stets die vier Chinaalkaloïde zusammen behandelt habe, von selbst — umsomehr, als dieselbe Abhandlung nach einer kurzen Charakteristik der auch durch Silberoxyd aus den Di-Jodalkylaten entstehenden Basen mit der Ankündigung schliesst: „Natürlich wird die Untersuchung dieser Reactionen auch auf die anderen Chinaalkaloïde ausgedehnt", und als dann in der von mir und Mallmann vier Wochen später veröffentlichten Mittheilung[1]): „Ueber Methyl- und Aethyl-Derivate des Chinins" S. 79 die eingehende Untersuchung der neuen, aus den Di-Jodalkylaten des Chinins auf verschiedene Weisen zu erhaltenden Basen besonders angekündigt ist. Dass diese letzteren Untersuchungen bis heute noch nicht speciell und im Einzelnen so, wie die analogen Untersuchungen der Cinchoninderivate, veröffentlicht sind, hat seinen Grund ausser anderen Umständen hauptsächlich eben darin, dass beide Untersuchungen ihrem Wesen nach ganz den gleichen Verlauf zeigen, und dass, nachdem dieses einmal (wie auch für die beiden anderen Chinaalkaloïde) genügend durch allgemeine Versuche über allen Zweifel nachgewiesen war, es nicht mehr nöthig erschien, alle die einzelnen analytischen etc. Bestimmungen, wie sie doch eine specielle Veröffentlichung erfordert, auch für die Chinin-, Chinidin- und Cinchonidin-Präparate sämmtlich zu beeilen, nachdem die Sache selbst durch die Specialuntersuchung an einer der vier analogen Basen im Einzelnen verfolgt und sicher festgestellt war.

Was nun die Einwirkung der Alkalien auf die Di-Halogenalkylate der Chinaalkaloïde anbetrifft, so hatte ich, wie auch in unserer oben citirten ersten Mittheilung über

[1]) Ber. 14, 76.

diesen Gegenstand[1]) deutlich ausgesprochen ist, von vornherein erkannt, dass diese leichte Umsetzung in der Kälte sich nicht etwa nur auf eines der beiden addirten Halogenalkyle, nämlich, wie man wohl a priori vermuthen könnte, nur auf das in zweiter Reaction aufgenommene beschränkt, sondern dass beide Halogenalkylmoleküle jeder definirbaren Wahrnehmung gegenüber als gleich leicht umsetzbar erscheinen. Begreiflicherweise musste im Vergleich mit der erst kurz vorher festgestellten Thatsache, dass die Mono-Halogenalkylate der Chinaalkaloïde von Alkalien erst in der Hitze angegriffen und erst durch anhaltendes Kochen umgesetzt werden, diese Beobachtung, nach der offenbar die Eigenschaften und Functionen des zuerst allein addirten Halogenalkyles durch den Hinzutritt eines zweiten derartigen Moleküles wesentlich verändert werden, nicht wenig auffallen; und ich habe in der verschiedentlichsten Weise mit den verschiedensten Di-Halogenalkylaten der Chinabasen zahlreiche Versuche anstellen lassen, ob sich nicht doch noch ein greifbarer Unterschied in der Reactionsfähigkeit der beiden, nach einander addirten Halogenalkylmoleküle bei der Einwirkung der Alkalien etwa durch Abänderung der Versuchsbedingungen auffinden lasse. Dabei habe ich mich namentlich nicht auf die meist schwer löslichen und auch sonst mancherlei unliebsame Eigenschaften besitzenden Jodalkylate beschränkt, sondern das Jod durch die anderen Halogene und auch durch andere Säurereste ersetzt und bin so namentlich im Stande gewesen, auch mit sehr leicht löslichen Verbindungen in ganz concentrirten Lösungen zu arbeiten. Allein es ist bisher auf keine Weise möglich gewesen, bei diesen Reactionen einen Punkt zu fixiren, von welchem aus irgendwie eine Aenderung in dem Verlauf der Einwirkung des Alkalis zu constatiren, oder auch nur zu vermuthen gewesen wäre. — Wendet man eine zur vollständigen Umsetzung sicher genügende Menge Alkali — d. h. einen den Concentrationsverhältnissen entsprechenden Ueberschuss über die 2 Mol. repräsentirende Menge — an, so ist nach einer bestimmten Zeit alles Halogen gleichmässig umgesetzt,

[1]) Ber. 13, 2289.

und man erhält als Produkt eine stets halogenfreie Ausscheidung: ein in seiner Zusammensetzung wechselndes Gemisch von (mindestens) zwei Basen, von denen, so wie es für die Derivate des Di-Bromäthyl-Cinchonins[1]) im Einzelnen beschrieben ist, die eine einsäurig und ein Oxydationsprodukt der anderen, die letztere das primär-gebildete zweisäurige Di-Alkylen-Derivat des Chinaalkaloïdes ist. — Je nach der Concentration der Versuchslösungen, nach der Natur des Fällungsmittels und auch nach der Grösse des Ueberschusses an letzterem erfolgt die Abscheidung des basischen Zersetzungsproduktes, wie schon angedeutet, schneller oder langsamer, und man ist ohne die geringste Schwierigkeit in der Lage, dasselbe in mehreren getrennten Fractionen, entsprechend der sich folgenden Abscheidung, zu gewinnen. Allein alle diese Fractionen und ebenso die zuletzt noch aus der alkalischen Mutterlauge durch genaues Neutralisiren mit einer Säure erhaltene Fällung ergeben sich immer nur als ein Gemisch derselben Basen (in wechselnder Menge natürlich, je nachdem die Oxydation mehr oder weniger begünstigt war).

Wendet man freilich weniger Alkali, als zur sicheren Umsetzung beider Halogenatome nöthig ist, an, so erhält man allerdings unter Umständen, namentlich wenn die Reactionsflüssigkeiten längere Zeit stehen, resp. in den letzten Fractionen der Ausscheidung, auch halogenhaltige Produkte: Allein, wenn diese Substanzen, was jedoch noch zu beweisen wäre, wirklich einheitliche definirbare Individuen von bestimmter constant bleibender Zusammensetzung sind, — einer glatten, einfachen und directen Umsetzung etwa derart, dass aus dem Molekül des Di-Halogenalkylates nur das eine der beiden addirten Halogenalkyle als das leichter zugängliche in Reaction getreten, das andere dagegen als schwerer angreifbar unverändert geblieben wäre, — also einer der verschiedenen Reactionsfähigkeit der beiden Halogenalkyle entsprechenden partiellen Umsetzung der einzelnen Moleküle verdanken sie ihre Bildung jedenfalls

[1]) Ann. Chem. 269, 282; vergl. das. S. 272.

nicht, sondern sie sind unconstante zufällige Produkte complicirterer Vorgänge. Geht das schon einmal daraus hervor, dass, wenn man derartige Substanzen (von denen sich die halogenfreien Basen zum grossen Theil durch Aether und Alkohol leicht trennen lassen) aus ihren Lösungen in verdünnten Säuren — in denen sie sich leicht auflösen — durch vorsichtiges Neutralisiren dieser Lösungen wieder auszuscheiden sucht, dieses nicht gelingt, vielmehr der Hauptsache nach die halogenfreien Basen erhalten werden, — so documentirt es sich nicht weniger deutlich durch die Thatsache, dass bei der Einwirkung von einem Molekül Alkali auf ein Molekül eines Dialkylates nicht etwa, wie man es doch, wenn diese halogenhaltigen Substanzen intermediäre Produkte einer partiellen Umsetzung wären, erwarten müsste, reichlichere Mengen derselben entstehen, sondern dass auch unter diesen Umständen die allerdings selbst in den günstigsten Fällen verhältnissmässig geringen Abscheidungen zum grössten Theil aus den halogenfreien Basen bestehen.

Nach meinen Erfahrungen werden namentlich gern aus den Di-Jodalkylaten — leichter als aus den entsprechenden Chlor- und Brom-Verbindungen — bei ungenügendem Ueberschuss von Alkali solche halogenhaltige Nebenprodukte gebildet, und ich möchte nicht versäumen, hier noch eine weitere Thatsache anzuführen, welche zu meiner Auffassung und Erklärung dieser Produkte als hochmolekularer, complicirt zusammengesetzter Massencomplexe aus ganz anderer Richtung eine sprechende Illustration liefert. Schon bei den ersten Untersuchungen über die Zersetzung der Mono-Halogenalkylate der Chinaalkaloïde durch Kochen mit Alkalien hatte ich zum öfteren die Beobachtung gemacht, dass, wenn bei diesen Reactionen nicht die richtigen Verhältnisse in Concentration etc. getroffen sind, halogenhaltige Produkte entstehen, aus denen es nicht ohne Weiteres gelingt, die reinen Alkylenbasen zu erhalten. Auch in diesem Fall sind es namentlich wieder die Jodalkylate, welche diese unangenehme Neigung bei der Verseifung mit Vorliebe entwickeln, und gerade für das Mono-Jodmethylat des Chinins ist bei Gelegenheit der Wiederholung der von mir früher beschriebenen Versuche kürzlich

auch von anderer Seite[1]) auf die gleiche Beobachtung aufmerksam gemacht worden. Ich habe freilich diese aus den Mono-Halogenalkylaten entstehenden Produkte, deren Bildung bisher immer möglichst zu vermeiden gesucht wurde, nicht näher untersucht, allein ganz abgesehen von ihrer analogen Entstehungsart, müssen diese Substanzen ihrem ganzen Verhalten und ihrem Charakter nach sofort auf das lebhafteste an die oben besprochenen Derivate der Di-Halogenalkylate erinnern und zu der Ueberzeugung führen, dass sie derselben Klasse von organischen Verbindungen wie jene angehören: In ihnen aber kann natürlich nicht von einfachen, intermediären durch partielle Zersetzung einzelner Moleküle gebildeten Abkömmlingen die Rede sein.

Zu derselben Klasse von halogenhaltigen complexen Verbindungen gehört nach Allem auch das von M. Grimaux aus dem Chinin-di-jodmethylat erhaltene und in seiner, den Gegenstand dieser Besprechung bildenden Note[2]) jüngst beschriebene jodhaltige Chininderivat, das man nicht erhält, sobald man den nöthigen Ueberschuss von Natronhydrat für die Reaction zur Anwendung bringt. Es kann nämlich keinem Zweifel unterliegen, dass, wenn auch die Zersetzung der Di-Halogenalkylate der Chinaalkaloïde durch Alkalien leicht und glatt und vollständig schon in der Kälte erfolgt, doch immerhin eine gewisse Concentration der letzteren zu dieser Einwirkung nöthig ist und daher, um dieser Bedingung zu genügen, je nach der Concentration der ganzen Reactionsflüssigkeit — wie auch schon oben angedeutet — immer ein entsprechender, bestimmter Ueberschuss an Alkali erfordert wird. — Nun sind aber nach den Angaben[2]) von M. Grimaux bei seinen Versuchen auf 6 Grm. Di-Jodmethylat in 50 Ccm. Wasser 0,8 Grm. Natron zur Anwendung gebracht; das ist fast genau — nämlich nur mit einem Ueberschuss von 0,01 Grm. = 1,2% etwa — die zwei Moleküle Natriumhydroxyd repräsentirende Menge. Und auch wenn man, absolut reines Natronhydrat vorausgesetzt, einen jeden Verlust

[1]) Vergl. Claus, Ann. Chem. 269, 252 Anm. — Lippmann, Wien Mon. 12, 512.

[2]) Compt. rend. 115, 118.

durch irgend einen anderen Einfluss als ausgeschlossen annimmt, so ist doch durchaus verständlich, dass bei der gegebenen Verdünnung (selbst wenn man voraussetzt, dass das Natronhydrat in fester Form eingetragen ist, bilden die 0,8 Grm. auf 50 Ccm. Wasser von vornherein eine nur etwa $1^1/_2$ procent. Lösung!) dieser minutiöse Ueberschuss nicht entfernt ausreichen kann, um die durchgreifende quantitative Umsetzung des ganzen Halogengehaltes thatsächlich zu bewirken; dass vielmehr auch unter diesen Umständen ein bemerkenswerther Theil des Jodes unangegriffen in organischer Bindung verbleibt, und zwar nur deshalb, weil das zugegebene Alkali trotz der theoretischen Berechnung praktisch in Folge der Verdünnung nicht ausreichend ist, um die Reaction quantitativ durchzuführen — nicht aber etwa deswegen, weil dieser nicht eliminirte Theil des Jodes sich in einer festeren, schwieriger zugänglichen Bindung befände, als sie dem zur Umsetzung gelangten Theil zuzuschreiben ist. Durch allmählich erfolgende complexe Wechselumsetzungen zwischen solchen entjodeten und nicht entjodeten Molekülen dürfte nun in diesem Fall in ganz ähnlicher Weise, wie bei den analogen unvollständigen Verseifungen der Mono-Halogenalkylate der Chinaalkaloïde, bei denen aber von einer partiellen Entjodung des einzelnen Moleküls überhaupt nicht die Rede sein kann, die Bildung der besprochenen halogenhaltigen Nebenprodukte zu Stande kommen. Und es kann demnach die Thatsache, dass auch bei Anwendung der genau theoretisch berechneten Menge Alkali doch Produkte entstehen, welche noch Jod enthalten, durchaus nicht ohne Weiteres zu Schlussfolgerungen berechtigen über die Bindungsart dieser Jodatome, oder gar weiter über die Functionen desjenigen Stickstoffs in den Chinaalkaloïden, mit welchem diese Jodatome bei der Jodalkyladdition als in Verbindung getreten zu betrachten sind.

Offenbar stimmt M. Grimaux in dem ersten Theil dieser Auffassungen mit mir im Wesentlichen überein, insofern er S. 118 seiner Note in Betreff der neuen jodhaltigen Verbindung wörtlich sagt:

„. . . *que ce corps possède un poids moléculaire élevé, et ne dérive pas, comme on pourrait le croire, de l'enlèvement d'une*

seule molécule d'acide jodhydrique au di-jodméthylate. Il parait être un produit de condensation avec perte d'acide jodhydrique; etc."

M. Grimaux spricht also hiermit ausdrücklich aus, dass diese Substanz nicht das einfache intermediäre Produkt sein kann, welches von einem Molekül Di-Jodmethylat durch partielle Verseifung (nur der einen, leichter zugänglichen Jodmethylatgruppe) derivirend zu denken ist, und dem gegenüber muss es absolut unverständlich erscheinen, was aus dem Vergleich mit der Einwirkung von Kali auf das Jodmethylat des p-Methoxychinolines zu erwarten sein soll, da die aus dieser Reaction hervorgehende Base doch nur vergleichbar wäre mit derjenigen einsäurigen Base, welche sich aus dem Di-Jodmethylat des Chinins durch die glatte und einfache Umsetzung nur der einen Jodmethylatgruppe ableitet, welche gerade das entsprechende Stickstoffatom des Chinins enthält. — Und so läuft denn in der That das ganze Resultat dieser Vergleichung darauf hinaus, dass M. Grimaux auch aus dem p-Methoxychinolin-jodmethylat ein orangegelbes krystallinisches Pulver als Produkt der Einwirkung von Kali (siehe weiter unten) isoliren konnte, das in seiner Schwerlöslichkeit und der sehr intensiven grünen Fluorescenz eine gewisse Aehnlichkeit mit dem von M. Grimaux aus dem Chinin-di-jodmethylat erhaltenen Derivat zeigt.[1]) Müssen diese Ergebnisse schon an und für sich wohl als sehr wenig geeignet erscheinen, um auf sie einen Schluss irgend welcher Art über die theoretischen Beziehungen dieser beiden Substanzen zu basiren, so tritt das noch deutlicher hervor, wenn man bedenkt, dass nach M. Grimaux's eigenem Befund die eine derselben eine jodhaltige, die andere dagegen eine jodfreie Verbindung ist. Wenn aber trotzdem M. Grimaux meint:

„*es sei dadurch bewiesen, dass es das Jod desjenigen Jodmethyles sei, welches an die Methoxychinolingruppe des Chinins*

[1]) Erwähnt sei, dass auch schon in der Sitzung der Société chim. d. P. vom 9. Juli d. J., in der M. Grimaux seine Arbeit vortrug, von M. Léger darauf aufmerksam gemacht wurde, wie wenig zuverlässig solche auf derartige Fluorescenzerscheinungen basirte Speculationen sind. (Chem. Zeit. 1892, Nr. 70, S. 1279.)

gebunden ist, welches die Eigenschaft hat, leicht durch Alkalien umgesetzt zu werden."

so müsste doch zuerst, abgesehen von allem Andern, bewiesen werden, dass überhaupt in dem Di-Jodmethylat des Chinins das eine Jodatom wirklich auch leichter als das andere durch Alkalien umgesetzt wird. — Ein solcher Nachweis dürfte aber, wie oben gezeigt, wohl nicht zu erbringen sein, vielmehr kann es nach zahlreichen Versuchen keinem Zweifel unterliegen, dass beide Jodatome (wie überhaupt beide Halogenatome in den Di-Halogenalkylaten aller vier Chinaalkaloïde) in der Kälte durch Alkalien, wenn diese in genügender Menge zur Verwendung kommen, selbst durch Ammoniak, ohne wahrnehmbaren Unterschied im Verlauf der Reaction gleich leicht umgesetzt werden. — Geht aber aus diesen Beobachtungen, wie schon Eingangs erwähnt ist, ebenso zweifellos die Thatsache hervor, dass das zuerst addirte, also in dem Mono-Jodmethylat allein vorhandene Jodmethyl, dessen Jodatom erst von kochenden Alkalien angegriffen wird, in dem Di-Jodmethylat nicht mehr die gleiche Widerstandskraft, wie in der ersteren Verbindung, besitzt, sondern offenbar in Folge des Hinzutritts des zweiten Halogenalkylmoleküls seine Umsetzungsfähigkeit dahin geändert hat, dass es nun auch der Einwirkung der Alkalien in der Kälte zugänglich ist, — so widerlegt sich damit direct und von selbst auch die folgende Schlussfolgerung des M. Grimaux:

„*Oder, da das Mono-Jodmethylat des Chinines von Alkalien in der Kälte nicht angegriffen wird, so folgt, dass es (soll heissen: das Jodmethyl) an dasjenige Stickstoffatom gebunden ist, welches nicht der Chinolingruppe angehört!*"

Abgesehen davon aber, dass diese Schlussfolgerung, wenn man sie consequent auf das thatsächliche Verhalten des Di-Jodmethylates bei der Einwirkung von Alkalien in der Kälte ausdehnt, zu dem Resultat gelangen lassen muss, dass in dieser Verbindung beide Halogenalkyle, ihrer Reaction mit den Alkalien nach, als an Chinolinstickstoff gebunden erscheinen könnten, resp. müssten, — führt sie auch noch in einer anderen Hinsicht zum directen Widerspruch mit den sonstigen Ansichten über die Natur der Stickstoffatome im

Chininmolekül, von welchen M. Grimaux im Anfang seines Aufsatzes ausgegangen ist. Wenn nämlich, wie M. Grimaux offenbar meint, im Chinin das eine Stickstoffatom dadurch charakterisirt sein soll, dass das von ihm gebundene Molekül Jodmethyl der Einwirkung von Alkalien in der Kälte widersteht und erst dem Einfluss kochender Alkalien gegenüber sein Jodatom in Reaction treten lässt, dann kann dieses Stickstoffatom nicht ein Pyridinstickstoffatom sein, nicht einer „groupe de nature pyridique" angehören, da bekanntlich das Jodmethylat des Pyridins (ebenso wie das des Isochinolins) durch Alkalien in der Kälte verseift wird. — Dass aber dieses Chininstickstoffatom I, an welchem die Addition des ersten Moleküls Jodmethyl etc. erfolgt, sich in einer dem „Piperidin" entsprechenden Bindungsform befinden sollte, — wie es M. Grimaux als das wahrscheinlichste mit den Worten:

„probablement de nature pyridique, ou plutôt piperidique"

anspricht, — ist eine Hypothese, deren Widerlegung heute eigentlich keiner besonderen Ausführung bedarf; denn das Piperidin ist bekanntlich ohne Zweifel eine secundäre Imidbase, während die Mono-Halogenalkylate des Chinins, wie der drei anderen Chinaalkaloïde auch, ebenso zweifelsohne bei der Einwirkung von Silberoxyd in durchaus glatter Reaction quaternäre Ammoniumoxydhydrate mit allen, diese Körperklasse charakterisirenden Eigenschaften liefern, also widerspruchslos zur Annahme von tertiär gebundenem Stickstoff zwingen. — Dem von verschiedenen Forschern früher ausgesprochenen Gedanken, dass die Chinaalkaloïde am wahrscheinlichsten auf hydrirte, dem Chinolin und dem Pyridin — oder vielmehr, wie ich glaube, dem Isochinolin — nahestehende Complexe zurückzuführen sein möchten, ist damit durchaus nicht widersprochen. Man wird eben nur an eine partielle Hydrirung dieser Complexe, die sich allein auf gewisse Kohlenstoffatome erstreckt, bei der aber der Stickstoff nicht in Mitleidenschaft gezogen ist, denken müssen, — eine Hydrirung, wie wir sie für die Pyridin- und Chinolin-Basen künstlich herzustellen, allerdings bis jetzt noch nicht im Stande sind.

Die Mono-Halogenalkylate der Chinaalkaloïde zeigen in ihrem chemischen Verhalten, soweit es sich auf die Alkylatgruppe erstreckt, resp. durch deren Reactionen bedingt ist, die unverkennbarste Analogie mit den entsprechenden Halogenalkylverbindungen des Isochinolins, insofern die letztereren nach den Untersuchungen[1]) von mir und Edinger ebenfalls, je nachdem zu ihrer Verseifung einerseits Alkalien, oder andererseits Silberoxyd in Anwendung gebracht wird, zu zwei wesentlich von einander verschiedenen Arten von Basen führen, die in den meisten Reactionen, wie überhaupt ihrem ganzen chemischen Charakter nach, auch wieder mit den correspondirenden Derivaten der Chinaalkaloïde eine mehr als zufällige Uebereinstimmung ergeben. Selbstverständlich gilt das nur mit der Beschränkung, dass in der Art und Weise, wie die einzelnen Reactionen der verschiedenen Verbindungen speciell zur Erscheinung kommen, gewisse, unter Umständen aber recht bemerkbare, differentielle Abweichungen hervortreten in Folge des modificirenden Einflusses, welchen natürlich der in den Chinaalkaloïden an den Isochinolincomplex noch angelagerte Ballast der zweiten basischen (Chinolin-)Gruppe gerade so gut ausübt und ausüben muss, wie ja auch in den Functionen des Isochinolinstickstoffs, beim Vergleich der Reactionen dieser Base mit denen des Pyridins, eine gewisse Beeinflussung durch den zweiten, in diesem Fall stickstofffreien Ring nicht zu verkennen ist.

Bei den Mono-Halogenalkylaten der Chinaalkaloïde macht sich nun dieser Einfluss, wie mir scheint, eben für die Reactionsfähigkeit gegenüber der Einwirkung der Alkalien geltend. Durch die Gegenwart der anhängenden zweiten stickstoffhaltigen Gruppe und speciell wohl dadurch, dass diese in den Mono-Halogenalkylaten ihre basischen Eigenschaften noch unverändert, wenigstens ungesättigt, entwickelt, wird offenbar die Verseifung der das Isochinolin-Stickstoffatom enthaltenden Alkylatgruppe erschwert, und so erklärt sich die Wirkungslosigkeit der Alkalien in der Kälte, d. h. die Eigenschaft der Mono-Halogenalkylate der Chinaalkaloïde, — im Gegensatz zu den Halogen-

[1]) Dies. Journ. [2] 38, 491.

alkylaten des Isochinolins — erst durch Kochen mit Alkalien verseift zu werden, in ebenso einfacher wie plausibler Weise.

Bei consequenter Verfolgung dieser Auffassung verliert aber auch die oben wiederholt besprochene, sonst an und für sich wohl nicht leicht zu erklärende Thatsache, dass in den Di-Halogenalkylaten der Chinaalkaloïde diese selbe, — wie man doch entschieden annehmen muss — in der isochinolinartigen Bindungsform ihres Stickstoffatomes unverändert gebliebene Alkylatgruppe (I) von Alkalien wieder leicht in der Kälte umgesetzt wird, gleichermassen durchaus alles Auffallende. Denn damit, dass der zweite basische (Chinolin-)Complex durch die Addition des zweiten Halogenalkyl-Moleküles, wenn ich so sagen darf, befriedigt wird, ist gewissermassen das Gleichgewicht in der ganzen Verbindung hergestellt: Es kann in Folge dessen wieder jeder der beiden Ring-Stickstoffcomplexe seine Reactionseigenthümlichkeiten ohne wesentliche Beinflussung durch den anderen zur Geltung bringen, und so tritt denn in den Di-Halogenverbindungen der Chinaalkaloïde für die an dem Stickstoffatom I gebildete Alkylatgruppe auch bei der Umsetzung mit Alkalien die Isochinolin-Natur dieses Stickstoffatomes wieder unverschleiert in Erscheinung.

Schliesslich seien noch einige allgemeinere Bemerkungen gestattet über die gegenseitige Beziehung, in welcher die vier Chinaalkaloïde zu einander stehen. — Dass für die zwei Gruppen, in welche die Chinabasen auf Grund ihrer verschiedenen Zusammensetzung zerfallen, der maassgebende Unterschied darin besteht, ob an demjenigen Kohlenstoffatom, welches in dem, bei der Oxydation der Chinabasen sich bildenden einfachen Chinolinderivat zum Stickstoffatom II die Parastellung einnimmt, sich ein Wasserstoffatom oder ein Methoxylrest befindet, das ist durch die Entstehung von Cinchoninsäure aus der einen Gruppe, von Chininsäure aus der anderen Gruppe der Chinaalkaloïde unzweifelhaft bewiesen, nachdem von Skraup die Beziehungen dieser beiden Säuren zu einander festgestellt worden sind. Man wird daher erwarten können, für das Chinin und Chinidin

einerseits und für das Cinchonin und Cinchonidin andererseits bei bestimmten Reactionen wenigstens bis zu einem gewissen Grade ähnliche Differenzen wiederzufinden, wie sie ein Vergleich derselben Reactionen für p-Methoxychinolin einerseits und Chinolin andererseits nachweisen lässt. — Zu einer Untersuchung über das Verhalten, welches die Halogenalkylate des p-Methoxychinolins bei der Einwirkung von Alkali und von Silberoxyd zeigen, bin ich schon vor etwa zwei Jahren aus anderen Gründen veranlasst worden, und die damals von mir und Howitz gemeinschaftlich ausgeführten Studien[1]) haben — um das Resultat nur so weit, als es auf die hier vorliegende Frage directen Bezug hat, hervorzuheben, — zu dem interessanten Ergebniss geführt, dass im schroffsten Gegensatz zu dem Jodmethylat des p-Oxychinolines (aus welchem durch Kali dasselbe in Aether unlösliche quaternäre Ammoniumhydroxyd, welches auch durch Silberoxyd entsteht, erhalten wird) das Jodmethylat des p-Methoxychinolines sich in seinem Verhalten zu Alkalien wieder ganz analog dem Chinolinjodmethylat zeigt, nämlich die in Aether lösliche quaternäre Methylenchinoliniumbase liefert.

In den Reactionen ihrer Di-Halogenalkylate gegen Alkali lässt sich also nach der Feststellung dieser Thatsache für das Chinin, resp. Chinidin im Gegensatz zum Cinchonin eine principielle, durch das Vorhandensein des p-ständigen Methoxylrestes bedingte Verschiedenheit nicht erwarten, und da meine Erfahrungen diese Voraussetzung auch so weit bestätigt haben, so glaubte ich damals schon mit diesen Kalireactionen der Di-Halogenalkylate und auch mit der Erkenntniss der dabei entstehenden Basen und deren Oxydationsprodukte zu einem gewissen Abschluss gekommen zu sein und mich ganz dem Studium der bei den Verseifungsvorgängen dieser Di-Halogenalkylate durch Silberoxyd entstehenden Produkte zuwenden zu können: Produkte, deren Verfolgung ein um so grösseres Interesse zu bieten versprach, als für diese Silberoxydreactionen, wie es sich inzwischen auch bestätigt hat, nach den gemachten Erfahrungen vorauszu-

[1]) Dies Journ. [2] 43, 518.

sehen war, dass ihr Verlauf für die entsprechenden Di-Halogenalkylate von Chinin und von Cinchonin nicht der gleiche sein würde. — Inzwischen aber sind mir durch unsere neueren Untersuchungen einige Beobachtungen bekannt geworden, die es nöthig erscheinen lassen, doch noch einmal auf das Studium der bei der Kaliverseifung der Di-Halogenalkylate auftretenden basischen Produkte eingehender zurückzukommen. Nachdem sich nämlich neuerdings[1]) zweifellos herausgestellt hat, dass die Oxydation der verschiedenen Alkylenchinoliniumbasen einen ganz verschiedenartigen Verlauf nimmt je nach der Natur und wohl auch der Stellung gewisser Substituenten am Chinolinkern, dass z. B.[2]) das aus dem γ-Bromchinolinjodmethylat durch Verseifen mit Kali erhaltene Methylen-γ-Bromchinolinium bei der Oxydation unter Aufnahme von einem Atom Sauerstoff in den sogenannten Lactamäther übergeht, während die aus dem γ-Carboxychinolinjodmethylat durch den gleichen Verseifungsprocess entstehende Methylencinchoninsäure unter Aufnahme von nur einem halben Atom Sauerstoff zur sogenannten Methylencinchoxinsäure oxydirt wird; ist es für mich jedenfalls bis zu einem gewissen Grad zweifelhaft geworden, ob die Erklärung, die ich analog dem letzteren Oxydationsvorgang für die Bildung und die Ableitung der aus den Alkylenderivaten der Chinaalkaloïde durch Oxydation entstehenden einsäurigen Basen, z. B. des Di-Aethyliden-Cinchoxins[3]) gegeben habe, noch ohne weitere Bestätigung als berechtigt angesehen werden kann. — Ausserdem führen aber die oben erwähnten Erfahrungen auch auf das Methylen-p-methoxychinolinium zurück, insofern es fraglich erscheinen muss, ob die Oxydation dieser so sehr leicht veränderlichen Base noch nach demselben Princip, wie die der einfachen halogenisirten, nitrirten etc. Methylenchinoliniumbasen, verläuft. Auf diese Oxydation bezügliche Versuche (auch mit elektrolytischem Sauerstoff) habe ich mit Howitz schon vor einiger Zeit in Angriff genommen, doch sind wir noch zu keiner definitiven Entscheidung gelangt, zumal unter Um-

---

[1]) Dies. Journ. [2] **46**, 106 ff. [2]) Das. S. 114.
[3]) Ann. Chem. **269**, 263. Vergl. S. 279.

ständen auch Complicationen dadurch bewirkt werden zu können scheinen, dass der Methoxylrest irgendwie bei der Zersetzung in Mitleidenschaft gezogen wird. Ich kann darum auch noch keine Vermuthung darüber auszusprechen wagen, was eigentlich die von M. Grimaux aus dem Jodmethylat des Chinanisols dargestellte Substanz gewesen ist: Die direct aus der einfachen Verseifung mit Kali hervorgehende Methylenchinoliniumbase kann es jedenfalls nicht gewesen sein, da diese in Aether und auch in Alkohol löslich ist.

Was endlich die Isomerie der zwei Chinaalkaloïd-Paare anbetrifft, so kann dieselbe physikalischer Natur verschiedener Art sein, z. B. auch speciell, wie meines Wissens Skraup zuerst ausgesprochen hat, auf stereometrischer Verschiedenheit im Bau des Moleküles beruhen, da die Isomeren einen wirklichen chemischen Unterschied in ihren chemischen Reactionen nicht zeigen. Immerhin aber ist es andererseits auch ebenso gut denkbar, dass der Grund der Isomerie von Chinin und Chinidin, wie von Cinchonin und Cinchonidin in einer feineren Structurverschiedenheit im chemischen Sinn besteht, die entweder überhaupt nicht vermag, bei dem grossen Molekularcomplex dieser Basen einen sich in einer besonderen Reaction zum Ausdruck bringenden Einfluss auszuüben, oder auch eine Gruppe betreffen kann, deren Specialstructur für den Verlauf der bis jetzt genauer studirten Reactionen der Chinaalkaloïde ohne Bedeutung ist.

Freiburg i. B., im September 1892.

Condensation von β-Diketonen mit Harnstoff und Thioharnstoff;

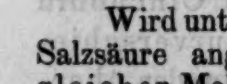
von

P. Evans.

(Vorläufige Mittheilung.)

Die einzige Methode, welche sich zur Ausführung der oben bezeichneten Condensation als geeignet erwiesen hat, besteht in der Wechselwirkung des betreffenden β-Diketons und des Harnstoffs, resp. Thioharnstoffs in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von wenig Salz- oder Schwefelsäure. Dabei hat sich jedoch gezeigt, dass Acetylaceton nicht nur leichter, sondern auch anders reagirt, als Benzoylaceton, obwohl beide Körper analoge Constitution besitzen. Auch die Menge der Säure ist von Einfluss auf die Reaction.

Acetylaceton (1 Grm.) und Harnstoff (1,25 Grm.), also im Verhältniss von 1:2 Mol., in alkoholischer Lösung mit 10 Tropfen conc. Salzsäure (1,19 spec. Gew.) versetzt, gaben nach einigem Stehen eine krystallinische Ausscheidung, welche durch Condensation von 1 Mol. des Diketons und 2 Mol. Harnstoff unter Austritt von 2 Mol. Wasser entstanden ist.

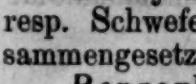


Wird unter sonst gleichen Verhältnissen die vierfache Menge Salzsäure angewandt, so bildet sich durch Zusammentreten gleicher Moleküle der Ingredienzien und Eliminiren von 2 Mol. Wasser das Salz:

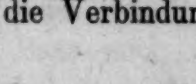
Mit conc. Schwefelsäure (statt Salzsäure) wurde direct das Sulfat der letzteren Base erhalten.

Acetylaceton und Thioharnstoff liefern mit Salz-, resp. Schwefelsäure in alkoholischer Lösung ganz analog zusammengesetzte, schön krystallisirende Verbindungen.

Benzoylaceton und Harnstoff condensiren sich viel schwieriger. Als directes Produkt der Condensation entsteht die Verbindung:



welche unter dem Einfluss von Alkali Wasser abspaltet und in den Körper:



übergeht.

Die nähere Beschreibung obiger und anderer Verbindungen, bleibt einem ausführlichen Bericht vorbehalten, den ich in einiger Zeit zu erstatten hoffe. — Versuche, Guanidin mit β-Diketonen zu condensiren, sind bisher erfolglos gewesen, sollen aber wieder aufgenommen werden.

Leipzig, Laboratorium von E. v. Meyer, Juli 1892.

Einwirkung von Salzsäure- sowie Bromwasserstoffgas auf flüssiges α-Dichlorcyanäthyl;

von

Dr. J. Troeger.

Nach den bisher in der Literatur vorliegenden Arbeiten, welche die Polymerisation der Nitrile, sowie die Erforschung der Constitution derartiger polymerer Verbindungen behandeln, unterscheidet man di- und tripolymere Nitrile mit und ohne molekulare Umlagerung. Für die vorliegende Arbeit kommen hauptsächlich in Betracht die dimolekularen Cyanide mit molekularer Umlagerung, welche von E. v. Meyer[1]) und dessen Schülern[2]) durch Einwirkung von Natrium auf in Aether gelöste Nitrile dargestellt worden sind.

Nach genanntem Forscher sind diese dimolekularen Verbindungen entweder als Imidoderivate cyanirter Ketone oder als β-Amidoabkömmlinge ungesättigter Säuren zu betrachten und entstehen nur aus primären Cyaniden; tertiäre Cyanide, d. h. solche, welche keinen Wasserstoff an andere Atome abzugeben vermögen, reagiren nicht in genannter Weise. Obwohl ich nun bei der nachstehenden Arbeit von einem Nitril ausging, das am α-Kohlenstoffatom kein verfügbares Wasserstoffatom enthält, so gelangte ich doch, allerdings bei Anwendung von Salzsäuregas als polymerisirendem Agens, zu einer dimolekularen Verbindung mit molekularer Umlagerung, und es war daher für mich von besonderem Interesse, die Constitution des so erlangten Nitrils näher zu erforschen.

Der Gedanke, welcher ursprünglich der Arbeit zu Grunde lag, war die Prüfung des flüssigen α-Dichlorcyanäthyls in Bezug auf sein Verhalten gegen trocknes Salzsäuregas. Es war anzunehmen, dass die Versuche entweder ein vom Tricyan sich ableitendes Tripolymeres, also das von Rob. Otto[3]) entdeckte starre, bei 73°—74° schmelzende α-Dichlorcyanäthyl, oder

[1]) E. v. Meyer, dies. Journ. [2] **37**, 411; **38**, 336; **39**, 18.

[2]) R. Holzwart, dies. Journ. [2] **39**, 230 u. R. Wache, das. S. 245.

[3]) Rob. Otto, Ann. Chem. **116**, 195 u. **132**, 181.

ein Salzsäure-Additionsprodukt ergeben würden. Die angestellten Untersuchungen haben denn auch zum Theil die erste Ansicht bestätigt, zugleich aber haben sie zu einem zweiten, bisher noch unbekannten Körper geführt, der doch immerhin als Hauptreactionsprodukt zu betrachten ist. Da in Betreff des Constitutionsnachweises dieses Produktes sich entschiedene Schwierigkeiten darboten, so wurde schliesslich die Einwirkung von trocknem Bromwasserstoffgas auf obiges Nitril in den Rahmen dieser Arbeit hineingezogen, um vielleicht auf diesem Wege einige Aufklärung über die Constitution der oben erwähnten Reaction zu erlangen. Leider ist auch dieser Plan gescheitert, indem die hierbei eintretende Reaction sich noch viel weniger einfach und übersichtlich gestaltete als bei der Behandlung des Nitrils mit Salzsäuregas. Die schliesslich zu demselben Zwecke noch mit trocknem Jodwasserstoff angestellten Versuche waren ganz ungeeignet, da die durch starke Jodabscheidung eintretende Verharzung des ohnehin schon geringen Einwirkungsproduktes ein weiteres Arbeiten sehr erschwerte.

Experimenteller Theil.

A. Einwirkung von trocknem Salzsäuregas auf flüssiges α-Dichlorcyanäthyl.

Als Ausgangsmaterial für diese Untersuchungen diente das von Rob. Otto[1]) zuerst beschriebene flüssige α-Dichlorcyanäthyl, welches neben der festen trimolekularen Verbindung bei der Chlorirung von Aethylcyanid entsteht. Dasselbe wurde nach den von Otto und Holst[2]) gemachten Angaben durch Einleiten von trocknem Chlorgas in auf etwa 30° erwärmtes Cyanäthyl dargestellt, und das so erhaltene Rohprodukt durch nachherige Fraction gereinigt. Verwendung fanden in der Hauptsache die Destillate innerhalb der Grade 104—107, jedoch mussten auch Fractionen von höherem Siedepunkte, der einestheils auf eine partielle Zersetzung des α-Dichlorcyan-

[1]) Rob. Otto, Ann. Chem. 116, 195 u. 132, 181.
[2]) Rob. Otto u. G. Holst, dies. Journ. [2] 41, 460.

äthyls, anderntheils auf etwa mit fortgerissene Spuren von starrem tripolymeren Nitril vom Schmelzpunkt 73°—74° zurückzuführen ist, wegen der grossen Kostspieligkeit des Ausgangsmaterials mit verarbeitet werden. Da, wie weiter unten gezeigt werden wird, bei der Behandlung des flüssigen Nitrils mit trocknem Salzsäuregas stets auch nicht unbedeutende Mengen des starren Nitrils entstehen, so war anzunehmen, dass Fractionen bis 120°, in denen nur geringe Mengen desselben enthalten sein konnten, keinen wesentlichen Einfluss auf die Bildung des Hauptreactionsproduktes haben würden. Der Versuch hat denn auch gelehrt, dass dem so ist, denn es konnten ausser ganz verschwindend kleinen Mengen von α-Dichlorpropionamid [1]), die wohl ab und zu neben den beiden Hauptreactionsprodukten sich aus der mit Salzsäuregas gesättigten Flüssigkeit ausschieden, keine weiteren Nebenprodukte ermittelt werden. Leitet man nun in das erwähnte Nitril einen Strom von Salzsäuregas, das durch eine Anzahl von mit concentrirter Schwefelsäure beschickten Flaschen vollständig getrocknet ist, bis zur Sättigung ein und belichtet hierauf die gut verschlossenen Gefässe, so scheiden sich, oft schon nach wenigen Tagen, an den Gefässwänden scharf ausgeprägte Krystalle ab, die sich bei längerem Stehen vermehren. Mitunter erfolgt die Ausscheidung schon nach 1—2 Tagen und hat nach einigen Wochen ihr Maximum erreicht. Dass der Process in den meisten Fällen nach dieser Zeit beendet ist, glaube ich daraus entnehmen zu können, dass selbst in monatelang aufbewahrten verschlossenen Röhren keine weitere Zunahme von Krystallen bemerkbar war. Die Ausbeute betreffend, sei hier erwähnt, dass 150 Grm. flüssiges Nitril im Mittel 9 Grm. des festen Reactionsproduktes lieferten. Um das Nitril während des Einleitens von Salzsäuregas vor Feuchtigkeit zu schützen, empfiehlt es sich, das Einleiten in einem abgeschmolzenen Glasrohre vorzunehmen, dessen anderes Ende mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen ist, in welchem das Ein- und Ableitungsrohr befestigt sind. Letzteres

[1]) α-Dichlorpropionamid bildet sich bei der Chlorirung des Cyanäthyls und scheint mit den Nitrildämpfen, wenn auch nur in geringem Maasse, bei der fractionirten Destillation sich zu verflüchtigen.

verbindet man dann überdies noch zweckmässig mit einem Chlorcalciumrohr. Das auf obige Weise erhaltene Produkt wird nun möglichst schnell mittelst der Wasserluftpumpe abgesaugt und durch Stehenlassen über Aetzkalk von noch anhaftendem Salzsäuregas befreit. Es bildet stark glänzende, farblose Krystallblättchen, die sich in den meisten der üblichen Lösungsmittel, Methylalkohol und Carbolsäure ausgenommen, als unlöslich erweisen, keinen bestimmten Schmelzpunkt besitzen und sehr schwer verbrennen. In dem Filtrate befindet sich die Hauptmenge des zweiten, bei diesem Processe sich bildenden Produktes, des starren Nitrils, und zwar scheidet sich dasselbe mitunter nach längerem Stehen aus der Flüssigkeit in schön ausgeprägten Krystallen vom Schmelzp. 73°—74° ab. Auffallend ist es, dass mit Ausnahme eines einzigen Falles nur das Filtrat vom Reactionsprodukte und nicht auch das gut verschlossene, noch nicht geöffnete Rohr selbst nach monatelangem Stehen diese Ausscheidung von starrem Nitril in grossen Krystallgebilden zeigte. Es ist mir nicht gelungen, den Grund hierfür zu ermitteln. In einzelnen Fällen setzte das Filtrat jedoch nach kurzem Stehen bereits einen scheinbar amorphen, resp. mikrokrystallinischen Niederschlag ab, der durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt, in nachfolgender Weise auf seine Bestandtheile geprüft wurde: Schüttelt man den trocknen Rückstand mit Wasser, so bleibt ein Theil desselben ungelöst und erweist sich nach dem Umkrystallisiren als das oben erwähnte starre α-Dichlorpropionitril, während der bei der Behandlung mit Wasser in Lösung gehende Antheil Krystalle einer bei ca. 81° schmelzenden, weiter unten näher zu beschreibenden Verbindung ausscheidet, welche durch Umwandlung des Hauptproduktes mit Wasser entstanden ist. Da die Vermuthung nahe lag, dass das in den Röhren ausgeschiedene Produkt gleichfalls Einschlüsse von starrem Nitril enthalten könne, so wurde es zur Beseitigung des letzteren entweder mit flüssigem α-Dichlorcyanäthyl, mit Benzol oder mit Aether digerirt, welche alle drei ganz vorzügliche Lösungsmittel für das starre Produkt sind. Eine grosse Anzahl von Versuchen wurde jedoch auch in der Weise modificirt, dass dem flüssigen Nitril vor dem Einleiten der Salzsäure ein gleiches Volum vollständig wasserfreien Benzols

zugesetzt wurde. Das so nach dem Belichten sich ergebende Produkt war absolut frei von dem tripolymeren Dichlorcyanäthyl; jedoch fand hierbei die Krystallabscheidung viel langsamer und in viel geringerer Menge statt.

Dass nun der bereits besprochene, in dem flüssigen Nitril zumeist gelöst bleibende, bei längerem Aufbewahren sich jedoch ausscheidende Körper in der That als mit dem starren α-Dichlorcyanäthyl identisch anzusehen ist, ergiebt sich nicht allein aus dem Schmelzp. 73°—74°, sondern auch aus nachstehenden Analysen.

I. 0,3864 Grm. der durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigten, bei 73° — 74° schmelzenden Substanz gaben 0,4158 Grm. CO_2 und 0,0905 Grm. H_2O.

II. 0,6805 Grm. Substanz gaben 1,5750 Grm. AgCl, entsprechend 0,3896 Grm. Cl.

Die hieraus sich ergebenden Zahlen stimmen aber auf die Formel (CH_3CCl_2CN).

		Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C_3	36	28,98	29,3 %	—
H_3	3	2,42	2,6 „	—
Cl_2	71	57,26	—	57,27 %
N	14	11,29	—	—.
	124			

Da auch in ihrem sonstigen Verhalten die bei 73°—74° schmelzende Verbindung mit dem starren α-Dichlorcyanäthyl, d. h. also dem Tripolymeren des Ausgangsmaterials übereinstimmt, so war hierdurch der Beweis für die Entstehung desselben durch Einwirkung von Salzsäuregas auf flüssiges Nitril erbracht, und handelte es sich nur noch darum, die Zusammensetzung und Constitution des Hauptproduktes zu ermitteln. Das zu nachstehend verzeichneten Analysen verwendete Material bestand zum Theil aus Krystallen, wie solche sich aus einem mit Salzsäuregas gesättigten Gemisch von Nitril und Benzol ausscheiden, zum Theil aus dem aus flüssigem Dichlorcyanäthyl sich ergebenden Produkte, welches durch Behandeln mit Benzol oder Aether von dem äusserst leicht sich lösenden, etwa beigemengten starren Nitril befreit und schliesslich über Aetzkalk getrocknet worden war.

Analysen:

I. 0,5767 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung, welche wie alle folgenden Elementaranalysen halogen- und stickstoffhaltiger Körper mit Kupferoxyd und vorgelegten Kupfer- und Silberspiralen ausgeführt wurde, 0,6105 Grm. CO_2 und 0,2100 Grm. H_2O.

II. 0,7653 Grm. gaben 0,7954 Grm. CO_2 und 0,2340 Grm. H_2O.

III. 0,4224 Grm. gaben 0,4445 Grm. CO_2 und 0,1814 Grm. H_2O.

IV. 0,3021 Grm. gaben 0,3199 Grm. CO_2 und 0,1393 Grm. H_2O.

V. 0,3947 Grm. gaben 0,4276 Grm. CO_2 und 0,2055 Grm. H_2O.

VI. 0,4650 Grm. gaben 0,4988 Grm. CO_2 und 0,2030 Grm. H_2O.

VII. 0,2600 Grm. gaben 0,2797 Grm. CO_2 und 0,0885 Grm. H_2O.

VIII. 0,2902 Grm. gaben 0,3125 Grm. CO_2 und 0,1110 Grm. H_2O.

IX. 0,4181 Grm. gaben 0,4437 Grm. CO_2 und 0,1645 Grm. H_2O.

X. 0,3445 Grm. gaben 0,3629 Grm. CO_2 und 0,1273 Grm. H_2O.

XI. 0,4203 Grm. gaben 0,4442 Grm. CO_2 und 0,1638 Grm. H_2O.

XII. 0,6163 Grm. gaben 0,6666 Grm. CO_2 und 0,2503 Grm. H_2O

XIII. 0,1611 Grm. gaben 0,1705 Grm. CO_2 und 0,0456 Grm H_2O.

XIV. 0,2379 Grm. gaben 23,5 Ccm. N bei 17° und 752 Mm. Druck.

XV. 0,1679 Grm. gaben 16,7 Ccm. N bei 20° und 756 Mm. Druck.

XVI. 0,5905 Grm. gaben 0,1364 Grm. AgCl, entspr. 0,33743 Grm. Cl.

XVII. 0,3860 Grm. gaben 0,8980 Grm. AgCl, entspr. 0,22215 Grm. Cl.

XVIII. 0,4580 Grm. gaben 1,0625 Grm. AgCl, entspr. 0,26285 Grm. Cl.

XIX. 0,1138 Grm. gaben 0,2623 Grm. AgCl, entspr. 0,06489 Grm. Cl.

Zu den Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen I—XII, den beiden Stickstoffbestimmungen sowie den Chlorbestimmungen XVI, XVII und XVIII wurde das bei der wiederholten Darstellung direct erhaltene Produkt verwendet, während zu der Verbrennung XIII sowie zur letzten Chlorbestimmung ein Material diente, das durch Lösen in Methylalkohol und nachherigen Zusatz von Aether als krystallinische Fällung erhalten worden war.

Aus den obigen Daten[1]) ergiebt sich für die Verbindung die unitäre Formel $C_3H_3Cl_2N$.

		Berechnet:
C_3	36	28,98 %
H_3	3	2,42 „
Cl_2	71	57,26 „
N	14	11,29 „.
	124	

[1]) Diese, sowie die weiteren analytischen Daten dieser Arbeit betreffend, sei noch bemerkt, dass es trotz der verschiedenartigsten, unter allen Vorsichtsmassregeln durchgeführten Methoden nicht gelang, befriedigende Wasserstoffbestimmungen zu erzielen. Dass wasserstoffreichere Verbindungen die Ursache für den zu hohen Wasserstoffgehalt sein könnten, scheint nach den von mir zu diesem Zwecke angestellten Versuchen ausgeschlossen. Eine Erklärung dürfte sich jedoch daraus er-

	Gefunden:									
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
C	28,92	28,34	28,69	28,88	29,54	29,25	29,34	29,36	28,94	28,73 %
H	4,04	3,39	4,77	5,12	5,78	4,85	3,78	4,24	4,4	4,1 „
Cl	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
N	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	XI.	XII.	XIII.		XIV.	XV.	XVI.	XVII.	XVIII.	XIX.
C	28,82	29,49	28,88 %		—	—	—	—	—	—
H	4,33	4,5	3,14 „		—	—	—	—	—	—
Cl	—	—	—		—	—	57,14	57,55	57,39	57,02 %
N	—	—	—		11,34	11,32 %	—	—	—	—

Da die neue Verbindung, von dem Wasserstoffgehalt allerdings abgesehen, in ihrer procentischen Zusammensetzung vollkommen der des Ausgangsmaterials entspricht, so lag mithin der Gedanke sehr nahe, dass die Salzsäure im Wesentlichen polymerisirend gewirkt habe. Wiederholt hat sich mir zwar das Bedenken aufgedrängt, dass es mit dem zu hoch gefundenen Wasserstoff doch seine Richtigkeit haben könne, und dass etwa dem α-Dichlorcyanäthyl beigemengtes Monochlorcyanäthyl Veranlassung zur Bildung einer Verbindung $CH_3 . CH . Cl . CN . HCl$, welche 28,6% C, 3,9% H und 56,3% Cl verlangt, gegeben habe. Hiergegen spricht jedoch der zu hohe Chlorgehalt, ferner die von Otto und Beckurts gemachte Beobachtung, dass beim Chloriren von Cyanäthyl nur ein Di- und kein Monosubstitut entsteht, sowie das weiter unten angeführte Verhalten des Reactionsproduktes gegen Schwefelsäure.

Nachdem dieser Einwurf beseitigt und in der neuen Verbindung ein Polymeres des Ausgangsmaterials somit zu vermuthen war, handelte es sich darum, das Molekulargewicht derselben festzustellen. Nach vielen Suchen nach einer zu diesem Zwecke brauchbaren Methode führte mich schliesslich das von Eijkmann angegebene Verfahren zur Bestimmung des Molekulargewichts mittelst des Erstarrungspunktes zum Ziele. Die leichte Löslichkeit des Reactionsproduktes in geschmolzenem Phenol und seine auf Zusatz von Aether, wenn

geben, dass bei allen Verbrennungen das gebildete Wasser von saurer Reaction war. Letzterer Umstand ist vielleicht eine Folge des hohen Chlor- und Stickstoffgehaltes sowie der sehr schweren Verbrennlichkeit des Produktes.

auch nicht quantitativ erfolgende Abscheidung liessen erkennen, dass bei dem Lösen eine wesentliche Zersetzung nicht stattfindet.

Die nach obiger Methode ausgeführten Bestimmungen bestätigten denn auch die Annahme, dass eine Polymerisation des Nitrils eingetreten, und zwar sprechen die gefundenen Zahlen für ein dimolekulares α-Dichlorcyanäthyl. $(CH_3 . CCl_2CN)_2$. Mol.-Gew. = 248.

Lösungsmittel: Phenol vom Schmelzp. 41°.
Zur Berechnung der Molekulargewichte benutzte molekulare Erhöhung nach Versuchen von Eijkmann: 70.

Gramm Substanz	Gramm Phenol	Beobachtete Erniedrigung	Gramm Substanz auf 100 Grm. Phenol	Gefund. Mol.-Gew.
0,0561	13,8	0,110	0,407	252
0,1021	13,8	0,230	0,739	226
0,0522	14,46	0,110	0,359	229
0,0895	14,46	0,290	0,619	237
0,1664	12,42	0,320	1,340	290
0,3770	12,97	0,690	2,900	294
0,2353	14,42	0,390	1,630	290
0,2043	14,42	0,340	1,417	290

Diese somit als dimolekulares α-Dichlorcyanäthyl erkannte Verbindung bildet farblose, stark glänzende Krystalle, deren Zersetzung, ohne dass vorheriges Schmelzen eintritt, bei ca. 130° beginnt und bei weiterer Temperaturerhöhung unter starker Bräunung und allmählichem Zusammensintern fortschreitet. Sie sind unlöslich in Alkohol, Aether Benzol, Petroläther, Essigäther, Aceton, Eisessig, Chloroform etc., sehr leicht löslich dagegen in kaltem Methylalkohol, sowie geschmolzener Carbolsäure; Wasser löst bereits in der Kälte die Verbindung auf und scheidet nach wenigen Minuten Krystallnadeln aus, eine Reaction, die sich zur Charakterisirung des dimolekularen Nitrils vorzüglich eignet. Aus der methylalkoholischen Lösung scheidet Aether sowohl als Essigäther die Verbindung wieder krystallinisch ab. Aber nicht bloss in ihren chemischen Eigenschaften zeigt die dimolekulare Verbindung wesentliche Unterscheidungsmerkmale von dem trimolekularen Nitril, sondern auch in ihrem krystallographischen

Verhalten. Es mögen nachstehend die Resultate der diesbezüglichen Untersuchungen, welche Herr Dr. Luigi Brugnatelli in Pavia auszuführen die Güte hatte, Platz finden.

Krystallographisches über das dimolekulare α-Dichlorcyanäthyl.

Die Verbindung stellt sehr glänzende, durchsichtige, nach {001} tafelartige Krystalle dar. Krystallsystem: Monosymmetrisch:

$$a : b : c = 0{,}978 : 1 : 0{,}991$$

$$\beta = 64^\circ\ 17'.$$

Beobachtete Formen:

$$\{001\}.\{011\}.\{110\}.\{111\}$$

$$\{\bar{m}.n.p\}$$

$$(001) : (110) = 71^\circ$$

$$(110) : (1\bar{1}0) = 82^\circ\ 46'$$

$$(011) : (0\bar{1}1) = 96^\circ\ 30'.$$

(Wegen der Unvollkommenheit der Krystallflächen müssen die obigen Angaben als approximativ angesehen werden.)

Zwillinge nach (001) sind sehr häufig, Spaltbarkeit vollkommen nach {001}. Optische Axenebene parallel der Symmetrieebene. Durch {001} und sehr schief gegen die Normale zu dieser Fläche tritt eine optische Axe heraus.

Nachdem durch obige Molekulargewichtsbestimmungen der Beweis für die Verdoppelung des ursprünglichen α-Dichlorcyanäthyls unter der Einwirkung von Salzsäure erbracht war, lag es nahe, weitere Versuche vorzunehmen, um Aufschlüsse über die Constitution dieser Verbindung zu erlangen, besonders Vergleiche anzustellen mit den von E. von Meyer entdeckten dimolekularen Nitrilen. Wenn nun auch nicht von vornherein anzunehmen war, dass zwischen diesen auf so verschiedene Weise sich bildenden Produkten in Bezug auf ihre Constitution etwas Uebereinstimmendes sich würde feststellen lassen, so war es doch immerhin von Interesse, das Produkt in diesem Sinne möglichst zu erforschen. Leider haben die verschiedenen, zu diesem Zwecke angestrebten Versuche wenig Aufklärung geliefert. Die Umsetzungen, welche das Produkt bei der Einwirkung der meisten Agentien erfährt, sind zumeist so complicirter Art, dass bei dem ausserordentlich hohen Werthe des Ausgangsmaterials und der schwierigen Beschaffung desselben einstweilen auf einen vollständigen Abschluss in irgend einer Richtung verzichtet werden musste.

Ueberführung des dimolekularen α-Dichlorcyanäthyls in α-Dichlorpropionsäure.

Wie bereits R. Otto und H. Beckurts[1]) nachgewiesen, geht das flüssige α-Dichlorcyanäthyl, mit dem etwa dreifachen Gewichte eines Gemisches gleicher Volumina concentrirter Schwefelsäure und Wasser erwärmt, leicht und glatt in die entsprechende Dichlorpropionsäure über. Ein Gleiches constatirten R. Otto und E. Voigt[2]) bei dem starren, d. h. also dem tripolymeren Dichlorcyanäthyl. Es war daher von Interesse, auch das Verhalten des dimolekularen Nitrils gegen das Schwefelsäuregemisch zu prüfen, zumal auf diese Weise das oben von mir geäusserte Bedenken (es könne ein Salzsäure-Additionsprodukt eines Monochlorcyanäthyls vorliegen) gründlich wiederlegt werden konnte. Zu diesem Zwecke wurden 5 Grm. der dimolekularen Verbindung, die durch wiederholtes Ausziehen mit Benzol und Aether von etwa beigemengtem starren Nitril befreit war, mit 15 Grm. der oben erwähnten Schwefelsäuremischung längere Zeit im Kölbchen mit Steigrohr im Oelbade auf 160°—180° erwärmt. Bereits nach kurzem Erhitzen löste sich die Verbindung auf, während eine geringe Gasentwicklung sich bemerkbar machte, die, wie die am Ende des Steigrohrs auftretenden Salzsäurenebel andeuteten, auf eine partielle Zersetzung der Verbindung zurückzuführen sein dürfte. Das Ausstossen von Salzsäuregas war nicht anhaltend, sondern konnte nur für verhältnissmässig kurze Zeit und zwar hauptsächlich beim Beginn des Erhitzens beobachtet werden. Als schliesslich nach mehrstündigem Erwärmen eine Trennung in zwei Flüssigkeitsschichten eingetreten war, wurde die auf der schwefelsauren Lösung schwimmende Oelschicht abpipettirt. Die somit sich ergebende Säure in der doppelten Menge Methylalkohols gelöst und mit Salzsäuregas behandelt, führte zu einem Ester, der beim Schütteln mit starkem wässrigen Ammoniak in ein Amid überging, das nach dem Umkrystallisiren aus Wasser unzweifelhaft als bei 116° schmelzendes α-Dichlorpropionamid erkannt wurde.

---

[1]) R. Otto u. H. Beckurts, Ber. **10**, 262.
[2]) R. Otto u. E. Voigt, dies. Journ. [2] **36**, 84.

Zu gleichem Ziele führte ein zweiter Versuch, der mit einem Produkte unternommen wurde, das von einer anderen Darstellungsweise herrührte.

Durch die Bildung der Dichlorpropionsäure, resp. des Amides derselben, war somit der Beweis geliefert, dass ein Salzsäureadditionsprodukt des Monochlorpropionitrils in dem Reactionsprodukte nicht vorgelegen, da sonst das bei 80° schmelzende Amid der Chlorpropionsäure hätte entstehen müssen. Hatte sich aus obigem Verhalten eine gewisse Uebereinstimmung der dimolekularen Verbindung mit dem flüssigen und dem starren α-Dichlorcyanäthyl ergeben, so zeigte ein Versuch, bei welchem das dimolekulare Nitril, in Methylalkohol gelöst, mit trocknem Salzsäuregas behandelt wurde, ein von dem flüssigen und in gewisser Weise auch von dem starren Nitril abweichendes Verhalten. Es erfolgt nämlich hierbei nicht, wie zu vermuthen gewesen wäre, eine Ueberführung in den Ester der entsprechenden Säure, sondern nur eine Wiederausscheidung des dipolymeren Nitrils aus seiner alkoholischen Lösung.

Verhalten des dimolekularen α-Dichlorcyanäthyls gegen Wasser von gewöhnlicher Temperatur.

Wie schon erwähnt, besitzt das dimolekulare α-Dichlorcyanäthyl eine ganz ausserordentliche Reactionsfähigkeit dem Wasser gegenüber. Schüttelt man nämlich das dipolymere Nitril mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur, so findet alsbald Lösung desselben statt, und oft schon während des Filtrirens der nicht immer vollständig klaren Flüssigkeit beginnt die Ausscheidung des Umsetzungsproduktes. Lag als Ausgangsmaterial ein nicht ganz von starrem Nitril freies Produkt vor, so bleibt diese beigemengte tripolymere Verbindung in Gestalt von Oeltropfen, die nach einiger Zeit erstarren, auf dem genässten Filter zurück. Um eine möglichst vollständige Abscheidung des mit Wasser erhaltenen Produktes zu erzielen, blieb das vorerwähnte Filtrat etwa $^1/_2$ Tag stehen, und wurden dann erst die abgeschiedenen Krystalle von der wässrigen, stark sauer reagirenden Flüssigkeit durch Filtration getrennt. Eine kleine Menge des Umsetzungsproduktes lässt

sich schliesslich noch durch Ausäthern der Mutterlauge entziehen. Lässt man das aus der wässrigen Flüssigkeit sich abscheidende krystallinische Produkt mehrere Tage in der Mutterlauge verweilen, so vermindert sich die Menge der Krystalle, ja verschwindet schliesslich ganz, während aus der Flüssigkeit durch Aether nur Spuren von Dichlorpropionsäure entzogen werden können. Sehen wir nun ab von diesem eigenthümlichen, trotz verschiedener Versuche jedoch nicht aufgeklärten Verhalten und berücksichtigen wir nur das Filtrat, wie es sich nach der Entnahme der Krystalle, d. h. nach etwa 4—5 Stunden ergiebt, so erweist sich dasselbe von stark saurer Reaction[1]) und liefert beim Eindunsten auf dem Wasserbade einen anorganischen Rückstand, der sich bei näherer Untersuchung als Salmiak erwies. Es erhellt somit aus dem hier Gesagten und ferner aus den weiter unten angeführten Beleganalysen, dass bei der durch Wasser verursachten Reaction erstens 2 Chloratome der dimolekularen Verbindung in irgend einer Weise entzogen worden sind, sowie dass zweitens eines der beiden, ursprünglich in dem dimolekularen Nitril noch vorhandenen Stickstoffatome, mag dasselbe nun in Gestalt einer Amido-, einer Imido-, einer Nitril- oder einer (NCl)-Gruppe in demselben sich befunden haben, durch die Einwirkung des Wassers eliminirt worden ist. So nur lässt sich eine Erklärung für das Auftreten von Salmiak geben, dessen Entstehung durch weitere Einwirkung von Wasser auf intermediär gebildete Produkte erfolgt sein könnte. Die Ausbeuten waren im Allgemeinen recht schwankend. Bei günstigem Verlaufe der Reaction entstanden bei Anwendung von 30 Grm. des dimolekularen Nitrils ca. 14—20 Grm. der neuen Verbindung. Dieselbe zeigt in ihren Eigenschaften ausserordentliche Abweichungen von dem Ausgangsmaterial. Die Unlöslichkeit des letzteren hat einer geradezu auffallenden Löslichkeit der neuen Verbindung weichen müssen, so dass auch hier eine endgültige Reinigung durch Umkrystallisiren ausgeschlossen blieb. Ferner scheint die grosse Reactions-

[1]) Die saure Reaction der Flüssigkeit erklärt sich daraus, dass die entstandene Salzsäure dem gleichfalls bei diesem Processe gebildeten Ammoniak gegenüber im Ueberschuss vorhanden ist.

fähigkeit, durch welche das dimolekulare Nitril besonders gekennzeichnet ist, so gut wie erschöpft zu sein durch den vom Wasser bedingten Umwandlungsprocess, so dass auch in dieser Hinsicht sich so gut wie keine Anhaltspunkte darboten, die zu einem exacten Constitutionsbeweis hätten führen können. Von den üblichen Lösungsmitteln, z. B. Aether, Benzol, Alkohol, Chloroform, Essigäther etc. wird die Verbindung äusserst leicht gelöst und scheidet sich, wenn auch krystallinisch, so doch immer erst nach fast vollständigem Verdunsten des Lösungsmittels wieder aus. Eine Reinigung der Verbindung durch Umkrystallisiren blieb deshalb unmöglich, denn es schwankten die Schmelzpunkte meist bei den in genannter Weise erhaltenen Produkten von 75°—79°. Durch Auflösen der Verbindung in Natronlauge und Ausfällen mit verdünnter Salzsäure ergab sich aus den bei 75°—79° schmelzenden Produkten eine Substanz vom Schmelzp. 82°—83°, die wohl als reinste Verbindung anzusehen war und deshalb in der Hauptsache zu den nachstehenden Analysen verwandt wurde. Im Uebrigen sei hier noch erwähnt, dass das Schwanken des Schmelzpunktes wenig Einfluss auf die Analysenwerthe hatte, wie an einer grossen Reihe von Versuchen nachgewiesen werden konnte. Ein Versuch, den Körper durch fractionirte Destillation zu reinigen, musste in Anbetracht der Substanzverluste, die hierbei eintraten, gleichfalls aufgegeben werden, wenngleich schon durch Vorversuche die Möglichkeit einer Reinigung auf diesem Wege nicht ausgeschlossen schien. Obschon nun bei der erwähnten Substanz vom Schmelzp. 82°—83° die Verbrennbarkeit eine viel leichtere war, als bei dem dimolekularen Nitril, so ist es mir doch trotz der mannigfachsten Versuche, die zu diesem Zwecke angestrebt wurden, nicht gelungen, eine nur annähernd befriedigende Wasserstoffbestimmung zu erlangen. Es mögen deshalb die Resultate, wie ich sie an den verschiedensten Produkten erhielt, hier verzeichnet sein.

Analysen:

I. 0,1974 Grm. gaben 0,2657 Grm. CO_2 und 0,0875 Grm. H_2O.
II. 0,4559 Grm. gaben 0,6244 Grm. CO_2 und 0,2074 Grm. H_2O.
III. 0,3784 Grm. gaben 0,5120 Grm. CO_2 und 0,1503 Grm. H_2O.
IV. 0,3121 Grm. gaben 0,4212 Grm. CO_2 und 0,1319 Grm. H_2O.
V. 0,4820 Grm. gaben 0,6433 Grm. CO_2 und 0,2019 Grm. H_2O.
VI. 0,2649 Grm. gaben 0,3620 Grm. CO_2 und 0,1022 Grm. H_2O.

VII. 0,2038 Grm. gaben 0,3040 Grm. AgCl, entspr. 0,10792 Grm. Cl.
VIII. 0,2635 Grm. gaben 0,3869 Grm. AgCl, entspr. 0,09571 Grm. Cl.
IX. 0,2235 Grm. gaben 0,3253 Grm. AgCl, entspr. 0,080474 Grm. Cl.
X. 0,3886 Grm. gaben 23,5 Ccm. Stickstoff bei 19° u. 758 Mm. Druck.

Sieht man nun ab von dem durchgängig zu hoch gefundenen Wasserstoffgehalt, so entsprechen die erhaltenen Werthe der unitären Formel: $(C_6H_7Cl_2NO_2)$.

Berechnet:

C_6	72	36,73 %
H_7	7	3,57 „
Cl_2	71	36,22 „
N	14	7,14 „
O_2	32	16,33 „
	196	99,99 %.

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.		VII.	VIII.	IX.	X.
C	36,7	37,15	36,9	36,81	36,4	37,27	%	—	—	—	—
H	4,9	5,5	4,4	4,7	4,6	4,3	„	—	—	—	—
Cl	—	—	—	—	—	—		36,9	36,3	36,0	% —
N	—	—	—	—	—	—		—	—	—	6,93 %
O	—	—	—	—	—	—		—	—	—	—.

Die Zusammensetzung des mit Wasser erhaltenen Umsetzungsproduktes spricht also für die Formel $C_6H_7Cl_2NO_2$. Um hierfür eine Structurformel aufzustellen, ist zunächst eine solche für das dimolekulare α-Dichlorcyanäthyl nöthig. Von den verschiedensten Möglichkeiten scheint mir die nachfolgende die grösste Wahrscheinlichkeit für sich zu haben:

$$\begin{array}{l} CH_3CCl_2-C=NCl \\ \qquad\quad | \\ \qquad Cl-C-CN\,. \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad CH_3 \end{array}$$

Zu derselben gelangt man, wenn man ein intermediär gebildetes Salzsäure-Additionsprodukt des α-Dichlorcyanäthyls mit einem zweiten Molekül des genannten Nitrils in Reaction treten lässt.

Der Process, in Gleichungen ausgedrückt, giebt vielleicht ein besseres Bild der Herleitung der oben angeführten Formel, weshalb dieselben hier Platz finden mögen:

I. $$CH_3-CCl_2-CN + HCl = CH_3-CCl_2-C\begin{matrix}NCl\\H\end{matrix}.$$

II. $$CH_3.CCl_2-C\begin{matrix}NCl\\H\end{matrix} + CH_3-CCl_2-CN = CH_3-CCl_2-C=NCl + HCl.$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad Cl-C-CN$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CH_3$$

Diese Formel würde ein Analogon derjenigen des dimolekularen Cyanäthyls sein, das nach E. v. Meyer als

$$CH_3-CH_2-C=NH$$
$$H-C-CN.$$
$$CH_3$$

anzusehen ist.

Ersetzen wir nun in der für das dimolekulare α-Dichlorcyanäthyl angenommenen Formel den zweiwerthigen (NCl)-Rest durch O, sowie das einzelstehende Chloratom durch (OH), welche Umsetzungen beide leicht durch die Einwirkung von Wasser erklärt werden können, so gelangen wir für das mit Wasser erhaltene Umsetzungsprodukt zu der Formel:

$$CH_3-CCl_2-C=O$$
$$OH-C-CN,$$
$$CH_3$$

die als ein α-Dichlorpropionyl-oxycyanäthyl zu betrachten ist. Im Einklange hiermit steht auch die bei der bewussten Reaction beobachtete Bildung von Chlorammonium und Salzsäure. Wenngleich das erstere auch nicht direct entsteht, so darf man doch annehmen, dass das vorübergehend gebildete NH_2Cl durch weiteren Einfluss von Wasser in Ammoniak und andere Produkte (nach Analogie der Jodstickstoffe) zerfällt und schliesslich zur Bildung von Salmiak führt.

Als weiterer Beleg für die Formel $C_6H_7Cl_2NO_2$ wurde nach der von Beckmann modificirten Raoult'schen Methode unter Anwendung von Eisessig als Lösungsmittel das Molekulargewicht des mit Wasser erhaltenen Umsetzungsproduktes bestimmt.

Molekulargewichtsbestimmungen mit Eisessig als Lösungsmittel. T = 39.

Gramm Substanz	Gramm Eisessig	Beobachtete Erniedrigung	Gramm Substanz in 100 Grm. Eisessig	Gefund. Mol.-Gew.
0,2990	26,22	0,220	1,14	202
0,5085	26,22	0,380	1,94	199

Für die Formel $C_6H_7Cl_2NO_2$ berechnet sich das Molekulargewicht auf 196.

Verhalten des dimolekularen α-Dichlorcyanäthyls gegen Wasser in der Wärme.

Nachdem das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur eine so tiefgreifende Umsetzung hervorgerufen, war es von Interesse, auch die Einwirkung desselben in der Wärme zu studiren. Zu diesem Zwecke wurde das dimolekulare Nitril mit Wasser in Röhren eingeschlossen und nach Abscheidung des Reactionsproduktes längere Zeit bei Wasserbadtemperatur erhitzt. Sehr bald verschwanden die vorhandenen Krystalle, während eine schwere, ölige Flüssigkeit zu Boden sank. Liess man hierauf im Wasserbade die Röhren allmählich erkalten, so bildeten sich sehr geringe Mengen von Krystallnadeln, die sich ihrem Schmelzpunkte nach als das bei 76° (82°—83° rein) schmelzende, im letzten Abschnitte näher beschriebene Reactionsprodukt erwiesen. Durch Alkalisiren des sauer reagirenden Filtrates und nachheriges Ausäthern wurde demselben sowohl das gebildete ölige Produkt, als auch ein in der wässrigen Lösung gelöst bleibender Antheil desselben entzogen. Nach Verdunsten des Aethers hinterblieb schliesslich ein fester Körper, dessen Schmelzpunkt bei den verschiedenen Versuchen zwischen 111° und 114° schwankte. Da dieser Schmelzpunkt mit demjenigen des α-Dichlorpropionamids, welches in reinstem Zustande bei 116° schmilzt, ziemlich übereinstimmte, so lag der Gedanke nahe, dass in dem durch die Einwirkung des Wassers in der Hitze entstandenen Derivate das genannte Amid zu vermuthen sei. Zur Bestätigung dieser Ansicht mögen nachstehende Chlorbestimmungen dienen.

Analysen.

I. 0,2073 Grm. gaben 0,4238 Grm. AgCl, entspr. 0,10484 Grm. Cl.
II. 0,2135 Grm. gaben 0,4383 Grm. AgCl, entspr. 0,10773 Grm. Cl.

	Berechnet für α-Dichlorpropionamid:	Gefunden: I.	II.
Cl	50 %	50,57 %	50,46 %.

Zu einem gleichen Resultate führten Versuche, bei denen das im vorigen Abschnitte beschriebene Produkt von der Formel $C_6H_7Cl_2NO_2$ mit Wasser eingeschlossen wurde. Da auch stundenlanges Erhitzen mit Wasser die Verseifung nicht weiter als bis zur Bildung des Amides zu führen schien, so wurde eine andere Portion der Verbindung, wie solche bei der Einwirkung von kaltem Wasser auf das dimolekulare Nitril erhalten worden war, mit stark verdünnter Natronlauge im geschlossenen Rohre bei Wasserbadtemperatur erhitzt. Es trat sehr bald vollständige Auflösung des Produktes ein, und die Flüssigkeit reagirte nach dem Oeffnen des Rohres stark sauer. Eine Probe dieser sauren Lösung, mit Alkali schwach übersättigt, ergab diesmal beim Ausäthern kein α-Dichlorpropionamid, hingegen konnte der sauren Flüssigkeit mittelst Aether eine Säure entzogen werden, die durch Ueberführung in den Ester und Behandlung desselben mit Ammoniak bei 114° schmelzendes α-Dichlorpropionamid lieferte, ein Beweis dafür, dass das schwach alkalische Wasser die Verseifung bis zur α-Dichlorpropionsäure geführt hatte. Schliesslich sei hier noch bemerkt, dass es bei einem erneuten Versuche doch noch gelang, und zwar bei genügend langem Erhitzen, die ölige, als überschmolzenes α-Dichlorpropionamid erkannte Flüssigkeit vollständig mit Wasser zur Verseifung zu bringen. Beim Ausäthern der Lösung resultirte auch hier eine Säure, deren Siedepunkt α-Dichlorpropionsäure vermuthen liess. Wenngleich nun die Entstehung des α-Dichlorpropionamides, resp. der α-Dichlorpropionsäure durchaus nicht als Argument für die von mir für das Umsetzungsprodukt mit Wasser angegebene Formel anzusehen ist, so lehrt sie doch immerhin, dass in der erwähnten Verbindung die 2 Chloratome an einem Kohlenstoffatome sich vorfinden, da, falls sie auf 2 verschiedene Kohlenstoffatome sich vertheilten, nie ein α-Dichlorsubstitut der Propionsäure hätte entstehen können.

Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf dimolekulares α-Dichlorcyanäthyl.

Trägt man in möglichst stark mit Ammoniakgas gesättigten Alkohol das dimolekulare Nitril ein, so erfolgt eine sofortige Lösung desselben, während eine deutliche Temperaturerhöhung zu bemerken ist. In dem Maasse, als man nun Nitril zugiebt, findet aber gleichzeitig die Abscheidung von Chlorammonium statt. Nach Beendigung des Processes wurde dasselbe durch Filtration von der alkoholischen Lösung getrennt, mit Alkohol nachgewaschen und die Menge des erhaltenen Salmiaks bestimmt. Versetzt man nunmehr das gelbbraun gefärbte alkoholische Fitrat mit Wasser, so findet anfangs Trübung und schliesslich Abscheidung eines dickflüssigen Oeles statt, welches durch Ausäthern der wässrig-alkoholischen Flüssigkeit mit Leichtigkeit entzogen werden kann. Die durch Schütteln mit schwefelsäurehaltigem, sodann mit reinem Wasser von etwaigen Spuren Ammoniak befreite Aetherlösung lieferte nach dem Abdestilliren des Aethers eine ölige Substanz, die durch wiederholte Wasserdampfdestillation gereinigt wurde. Das nach dieser Manipulation ziemlich farblose, nach und nach zu Krystallen erstarrende Oel wurde auf einer porösen Thonplatte von den flüssigen Gemengtheilen (ob diese ein zweites Produkt oder nur überschmolzene Substanz darstellen, konnte bei der geringen Ausbeute nicht ermittelt werden) befreit und lieferte nunmehr schön glänzende prismatische Nadeln, deren Schmelzpunkt bei den verschiedenen Darstellungen zwischen 45° und 48° schwankte. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol ergab sich ein Produkt, das ziemlich glatt bei 48° schmolz. Dasselbe zeigte sich den meisten Lösungsmitteln gegenüber als sehr leicht löslich, unlöslich war es dagegen in Wasser. Gekennzeichnet ist dasselbe durch einen moschusartigen Geruch, der jedoch nach längerem Aufbewahren des gereinigten Produktes sich zu verlieren scheint. Seinem chemischen Charakter nach ist es ziemlich indifferent, so wird es zum Beispiel beim Erhitzen mit verdünnter Natronlauge so gut wie nicht verändert. Aus der Elementaranalyse ergaben sich für dasselbe nachfolgende Werthe.

Analysen.

I. 0,1394 Grm. gaben 0,1750 Grm. CO_2 und 0,0648 Grm. H_2O.
II. 0,1773 Grm. gaben 0,3601 Grm. AgCl.
III. 0,1720 Grm. gaben 0,3470 Grm. AgCl.
IV. 0,2450 Grm. gaben 29,5 Ccm. Stickstoff bei 21° u. 755 Mm. Druck.

Diese Daten sprechen aber für die Formel $C_6H_5Cl_3N_2$. (Wasserstoffgehalt ausgenommen.)

	Berechnet:		Gefunden:			
			I.	II.	III.	IV.
C_6	72	34,1 %	34,24 %	—	—	—
H_5	5	2,35 „	5,16 „	—	—	—
Cl_3	106,5	50,2 „	—	50,24 %	49,91 %	—
N_2	28	13,27 „	—	—	—	13,61 %.
	211,5					

Berücksichtigt man die oben besprochene Bildung von Chlorammonium beim Eintragen der dimolekularen Verbindung in alkoholisches Ammoniak, sowie die analytischen Befunde, so dürfte sich das neue Produkt vielleicht gemäss der Gleichung:

$$C_6H_6Cl_4N_2 + NH_3 = NH_4Cl + C_6H_5Cl_3N_2$$

gebildet haben. Ich unterlasse es, etwaige Vermuthungen über die Constitution dieser Verbindung hier anzuführen, da erst durch die Zersetzungsprodukte derselben vielleicht weitere Anhaltepunkte gewonnen werden können, die einen Einblick bezüglich der Function der einzelnen Atome zulassen. Bemerkt sei noch, dass wässriges Ammoniak ein gleiches Verhalten zeigt, wie das alkoholische. Da hierbei jedoch der gebildete Salmiak in Lösung bleibt, so lässt sich die Menge desselben, welche bei dem oben erwähnten Versuche der aus der Gleichung berechneten theoretischen Quantität nahezu entspricht, nicht so einfach feststellen.

Einwirkung von trocknem Ammoniakgas auf das in Petroläther suspendirte dimolekulare α-Dichlorcyanäthyl.

Von dem Gedanken ausgehend, dass vielleicht der, wenn auch nur geringe Wassergehalt des alkoholischen Ammoniaks nicht ganz ohne Einfluss auf die Entstehung des eben beschriebenen Produktes sein könne, habe ich nachfolgende, wegen Mangel an Ausgangsmaterial leider noch nicht vollständig abgeschlossenen Versuche unternommen. Einige Gramm

des reinen dimolekularen Nitrils wurden zu diesem Zwecke in möglichst niedrig siedendem Petroläther (wasserfreies Benzol oder Aether leisten dieselben Dienste) suspendirt und hierauf mit trocknem Ammoniakgas behandelt. Nach einiger Zeit liess die zunehmende Gelbfärbung des Petroläthers das Verschwinden des dimolekularen Nitrils, sowie das Auftreten von Salmiak eine deutliche Umsetzung erkennen. Um sicher zu gehen, dass der gebildete Salmiak nicht noch geringe Mengen des Ausgangsmaterials einschliesse, wurde der in Petroläther unlösliche Antheil nach dem Zerreiben in Petroläther suspendirt und abermals mit Ammoniakgas behandelt. Nach dem Verdunsten des Petroleumäthers resultirte ein dunkelgelb- bis gelbbraun gefärbtes Oel, das seinem chemischen Charakter nach ziemlich indifferent, sowie chlor- und stickstoffhaltig war. Die verschiedensten Reinigungsversuche blieben ziemlich erfolglos, auch konnte durch Hineinbringen eines Krystalles der mit alkoholischem Ammoniak erhaltenen Verbindung das Oel selbst nach langem Stehenlassen nicht zum Erstarren gebracht werden. Dies führte mich zu der Annahme, dass das trockne Ammoniakgas in anderem Sinne gewirkt haben könne als die alkoholische Lösung, worin ich überdies noch durch die Menge des abgeschiedenen Chlorammons bestärkt wurde. Dieselbe sprach für einen Austritt von 2HCl-Molekülen aus der dimolekularen Verbindung (Theorie 2,6 Grm. Salmiak aus 6 Grm. dimolekularem Nitril — Gefunden 2,5 Grm.), während durch alkoholisches Ammoniak dem Nitril, wie oben gezeigt, nur 1 Mol. Salzsäure entzogen wird. Durch die Analyse einen Beleg für diese meine Ansicht zu gewinnen, musste einstweilen unterbleiben. Der Chlorgehalt wurde bei verschiedenen Produkten zu 38,7 % — 41,1 % ermittelt. (Der von mir vermutheten Formel $C_6H_4Cl_2N_2$ würden 40,57 % Cl entsprechen). Für Stickstoff fand ich 16,6 % (obige Formel verlangt 16,00 % N), während allerdings die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen Verunreinigungen in dem Oele vermuthen liessen. Mit Wasserdämpfen erwies sich das Oel als flüchtig und lieferte ein partiell erstarrendes Produkt, dessen Geruch an frischen Mohn erinnerte. Da jedoch bei einer derartigen Verarbeitung ein grosser Theil des Oeles durch Verharzung verloren ging, so musste vorderhand auch auf dies Reinigungs-

verfahren verzichtet werden. Es wurde daher zu einer Verseifung des Oeles geschritten, von der, falls das Oel der Formel $C_6H_4Cl_2N_2$ entsprach, zu erwarten war, dass sie eine Ueberführung des Produktes in Monochlorakrylsäure zur Folge haben würde. Zu diesem Zwecke wurden 1—2 Grm. des Oeles mit dem schon oben erwähnten Schwefelsäuregemisch erhitzt, und die gebildete Säure durch Ausäthern isolirt. Das mit kohlensaurem Baryt aus der Säure dargestellte Baryumsalz, welches durch wiederholtes Aufnehmen in Spiritus, resp. Wasser schliesslich krystallinisch erhalten werden konnte, verlor beim Erhitzen auf 118° sein Krystallwasser; höheres Erhitzen schien auf eine Zersetzung zu deuten, welche Beobachtung mit den von Otto und Beckurts gemachten Angaben über den Wassergehalt des chlorakrylsauren Baryts vollständig im Einklange steht.

Analysen.

I. 0,3065 Grm. lufttrocknes Salz gaben 0,1790 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,1052 Grm. Ba.

II. 0,3884 Grm. lufttrocknes Salz gaben 0,2328 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,13688 Grm. Ba.

	Es berechnet sich für die Formel $(CH_2C.Cl.COO)_2Ba+2H_2O$:	Gefunden: I.	II.
Ba	35,6 %	34,7 %	35,3 %.

Berücksichtigen wir den Wassergehalt, der immerhin nur als annähernd richtig angesehen werden darf, so ergiebt sich: 0,3884 Grm. lufttrocknes Salz verloren, bis zur angehenden Zersetzung (118°) erhitzt, 0,0367 Grm. H_2O.

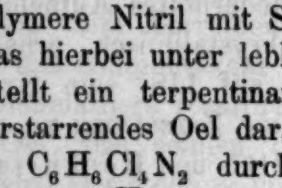
	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	9,37 %	9,39 %.

Wenn nun auch aus den hier angeführten Thatsachen ein weiterer Schluss auf die Constitution des mit trocknem Ammoniakgas erhaltenen Oeles nicht gezogen werden soll, so geht doch zur Genüge hervor, dass durch Ammoniakgas das dimolekulare Nitril einen weiteren Abbau erfahren, d. h. ihm mehr Chloratome, resp. Salzsäuremoleküle entzogen sind, als durch das alkoholische Ammoniak. So lückenhaft das in diesem, sowie in dem vorigen Abschnitte Mitgetheilte auch ist, so lehrt es doch, dass das dimolekulare Nitril dem Ammoniak gegenüber, sei dasselbe nun in wässriger, alkoholischer oder Gasform verwendet, ein durchaus nicht der Einwirkung

des Wassers analoges, sondern grundverschiedenes Verhalten zeigt. Dem wässrigen, resp. alkoholischen Ammoniak gleich scheint auch die wässrige Natron- oder Kalilauge einzuwirken; wenigstens stimmt die auf diese Weise erhaltene Verbindung in ihrem Schmelzpunkte und sonstigen Eigenschaften mit dem entsprechenden Ammoniakumsetzungsprodukte überein. Durch alkoholisches Kali konnte eine Veränderung des dimolekularen Nitrils, selbst beim Erwärmen, nicht wahrgenommen werden.

Unerledigt blieb ein Versuch, bei welchem das in Petroläther suspendirte polymere Nitril mit Salpetrigsäureanhydrid behandelt wurde. Das hierbei unter lebhafter Gasentwicklung gebildete Produkt stellt ein terpentinartig riechendes, zum Theil krystallinisch erstarrendes Oel dar.

Die Verbindung $C_6H_6Cl_4N_2$ durch Reduction mittelst Zinkstaub in den bekannten Körper



überzuführen, wurde versucht, konnte jedoch wegen Mangels an Material nicht fortgesetzt werden.

Das mit Wasser erzielte Umsetzungsprodukt $C_6H_7Cl_2NO_2$ durch Säure in Dichlorpropionsäure und Milchsäure, resp. Aldehyd und Ameisensäure zu spalten, scheiterte an verschiedenen hier nicht näher zu erörternden Schwierigkeiten.

Schliesslich wurde auch die Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Verbindung $C_6H_6Cl_4N_2$ und $C_6H_7Cl_2NO_2$ geprüft, verlief jedoch nicht in dem erwarteten Sinne.

Zum Schluss sei noch erwähnt, dass es mir gelungen ist, das dimolekulare α-Dichlorcyanäthyl unter den bei der Chlorirung von Cyanäthyl entstandenen Produkten, von denen bisher nur das flüssige und starre oder tripolymere α-Dichlorcyanäthyl bekannt waren, nachzuweisen.

B. Einwirkung von trocknem Bromwasserstoff auf flüssiges α-Dichlorcyanäthyl.

War es ursprünglich meine Absicht gewesen, durch das Salzsäuregas die Ueberführung des flüssigen in das starre α-Dichlorcyanäthyl zu erreichen, so war es jetzt, nachdem es sich gezeigt, dass genannter Process in zweierlei Sinne verläuft, von Interesse, auch die Einwirkung von trocknem Bromwasserstoffgas auf das flüssige Nitril zu studiren. Zu diesem Zwecke

wurde in das flüssige α-Dichlorcyanäthyl, welches sich in einem Einschmelzrohr befand, trocknes Bromwasserstoffgas[1]) eingeleitet. Nach kurzer Zeit begann die Ausscheidung eines weissen, flockigen Niederschlages, der sich nach und nach zu Boden setzte. Nach etwa $^1/_4$—$^1/_2$-stündigem Einleiten wurde das Rohr zugeschmolzen. (Ein Theil des Rohrinhaltes wurde vorher abfiltrirt; derselbe zersetzte sich jedoch beim Trocknen unter Zerfliessen und Abspaltung von Bromwasserstoff. Da andererseits das Produkt beim Behandeln mit Wasser das ursprüngliche Nitril regenerirte, so durfte man wohl mit ziemlicher Sicherheit auf ein Bromwasserstoff-Additionsprodukt des α-Dichlorcyanäthyls schliessen).

Um nun zu prüfen, ob die durch die Vorprobe als Bromwasserstoff-Additionsprodukt erkannte Substanz beim Erhitzen in ihre Componenten zerfalle und dann weiter vielleicht zu einem Polymeren führe, wie dies von A. Weddige und Körner[2]) an dem Salzsäure-Additionsprodukte des Dichlorcyanmethyls beobachtet worden ist, wurde das zugeschmolzene Rohr im Wasserbade so lange erhitzt, bis vollständige Lösung des Niederschlages eintrat. Es war hierbei deutlich die Abspaltung von Bromwasserstoffgas zu bemerken, während schliesslich die Ausscheidung von Krystallen begann. Dieselben zeigten, einige Fälle ausgenommen, bei denen das Produkt eine mikrokrystallinische Masse darstellte, grosse Aehnlichkeit mit dem dimolekularen α-Dichlorcyanäthyl. Es erwies sich dasselbe, von seiner Leichtlöslichkeit in Methylalkohol abgesehen, als absolut unlöslich in den meisten der üblichen Lösungsmittel, es besass keinen Schmelzpunkt, zeigte beim Erhitzen dieselbe Zersetzlichkeit wie das dimolekulare α-Dichlorcyanäthyl und, was besonders charakteristisch war, es reagirte mit kaltem Wasser in der oben, bei dem dimolekularen Nitril näher beschriebenen Weise und lieferte so ein bei ca. 73° schmelzendes Derivat. Auffallend war jedoch das Verhalten des Produktes bei längerem

[1]) Anmerkung. Das zu obigen Versuchen benutzte trockne Bromwasserstoffgas wurde folgendermassen dargestellt. Zu einem Theile amorphen Phosphors, der mit Quarzsand gemischt und mit wenig Wasser angefeuchtet war, liess ich 10 Theile Brom fliessen. Die nach Zusatz des Broms allmählich nachlassende Gasentwicklung wurde durch gelindes Erwärmen im Gange erhalten. Um das Gas von etwa mit fortgerissenen Bromdämpfen zu befreien, wurde es durch ein U-förmiges Rohr geleitet, das mit Bimsstein und angefeuchtetem Phosphor gefüllt war. Getrocknet wurde schliesslich das Gas dadurch, dass es mehrere mit Chlorcalcium gefüllte Röhren passiren musste, sowie ein P_2O_5 enthaltendes Rohr.

[2]) A. Weddige u. Körner, dies. Journ. [2] 31, 176.

Aufbewahren; es wurden nämlich kleine rothe Pünktchen in der Substanz sichtbar, die auf eine partielle Zersetzung irgend einer bromhaltigen Verbindung deuteten. Durch Schütteln mit Aether wurden vorläufig diese Beimengungen entfernt, und diente das so vorbereitete Produkt zu einigen approximativen Bestimmungen.

Es zeigte sich bei diesen Analysen, dass der Kohlenstoffgehalt bedeutend geringer als der des dimolekularen α-Dichlorcyanäthyls war, sowie dass der Körper nicht allein Chlor, sondern auch Brom enthalte. Für Kohlenstoff wurden durchschnittlich 20 %, für Chlor und Brom in Summa 68,5 %, für Stickstoff 8—9 % ermittelt. Es konnte somit unter Berücksichtigung der hier angeführten Daten der Process in zweierlei Weise verlaufen sein. Entweder es hatte sich ein Bromwasserstoff-Additionsprodukt einer tripolymeren Verbindung gebildet, oder Brom war an Stelle von Chlor, resp. Bromwasserstoff für Chlorwasserstoff in das ursprüngliche Nitril eingetreten.

Diese beiden Formeln verlangen nämlich:

	I. $(CH_3 . CCl_2CN)_3 2HBr$.		II. $(CH_3 . C(ClBr)CN)x$.	
C	20,02 %		21,36 %	
H	2,06 „		1,79 „	
Cl	39,89	70,1 %	21,06	68,53 %
Br	30,33		47,47	
N	7,86 %		8,31 %.	

Da die Summe der Halogene in beiden Fällen nicht allzustark differirte, so wurde an verschiedenen Produkten sowohl der Chlor- als auch der Bromgehalt festgestellt (das Gemenge von Chlor- und Bromsilber wurde durch einen über die geschmolzenen Halogenverbindungen geleiteten Chlorstrom in Chlorsilber übergeführt und mit Hülfe der so gefundenen Zahlen nach der indirecten Methode das Chlor und Brom berechnet). Aus einer Reihe von Analysen ergaben sich für Chlor die Werthe 19 % bis 20 %, für Brom 46,5 %—49 %. Wenn auch die Zahlen nicht genau denen der Formel II entsprachen, so war doch daraus zu entnehmen, dass die erste Formel vollständig ausgeschlossen und es handelte sich nur noch darum, das erwähnte Produkt von etwaigen Beimengungen, welche die verhältnissmässig geringen Schwankungen in den Bestimmungen verursachen konnten, zu befreien. Eine derartige Reinigung gelang denn auch und zwar, indem die in kaltem Methylalkol gelöste Verbindung mittelst Essigäther ausgefällt wurde. Die so erhaltene, rein weisse, krystallinische, in ihren Eigenschaften mit dem Rohprodukte noch durchaus identische Substanz wurde nunmehr abermals analysirt und ergab folgende Werthe.

Analysen.

I. 0,1680 Grm. gaben 0,1311 Grm. CO_2 und 0,0526 Grm. H_2O.

II. 0,2828 Grm. gaben nach Carius ein Gemenge von 0,5560 Grm. Chlor- und Bromsilber, entsprechend 0,2400 Grm. AgCl oder 0,05937 Grm. Cl und 0,3160 Grm. AgBr, entsprechend 0,13446 Grm. Br.

III. 0,1560 Grm. gaben 12 Ccm. Stickstoff bei 22° und 757 Mm. Druck.

Der Formel $(CH_3C(ClBr)CN)$ aber entsprechen nachfolgende Werthe.

		Berechnet:	Gefunden: I.	II.	III.
C_3	36	21,36 %	21,28 %	—	—
H_3	3	1,79 „	3,4 „	—	—
Cl	35,5	21,06 „	—	20,99 %	—
Br	80	47,47 „	—	47,54 „	—
N	14	8,31 „	—	—	8,69 %.
	168,5				

Von dem Wasserstoffgehalte abgesehen, der aus an anderer Stelle geäusserten Gründen zu hoch ausgefallen ist, lieferte die Analyse befriedigende Resultate. Es unterliegt daher wohl keinem Zweifel, dass in dem Reactionsprodukte ein Chlorbromcyanäthyl, resp. ein Polymeres desselben vorliegt, dessen Entstehung auf einen Austausch eines der beiden ursprünglichen Chloratome gegen Brom, resp. eines Chlorwasserstoffmoleküls gegen Bromwasserstoff zurückzuführen ist. Wenn auch genannte Reaction der allgemeinen Regel nicht entspricht, so steht dieselbe doch auf keinem Fall vereinzelt da, denn bereits E. Demole[1]) wies nach, dass in der Monochloressigsäure sich durch Behandeln mit Bromwasserstoff das Chloratom durch Brom ersetzen lasse. Ein anderes Beispiel möge hier Platz finden, es ist die von Völker[2]) beobachtete Ueberführung von Dichloraceton in Dibromaceton mittelst wässriger Bromkaliumlösung. Dass das Bromwasserstoffgas ausser der genannten Reaction noch einen polymerisirenden Einfluss geltend gemacht hatte, glaubte ich schon aus dem gleichen Verhalten, welches das Reactionsprodukt mit dem dimolekularen α-Dichlorcyanäthyl beim Behandeln mit Wasser besass, vermuthen zu dürfen, der exacte Beweis meiner Ansicht geht aus den nachstehenden Molekulargewichtsbestimmungen genügend hervor.

Berechnet als Molekulargewicht für $(C_3H_3.(ClBr)N)_2$ **M = 337.**

Molekulargewichtsbestimmungen.

Lösungsmittel: Phenol vom Schmelzp. 41°.

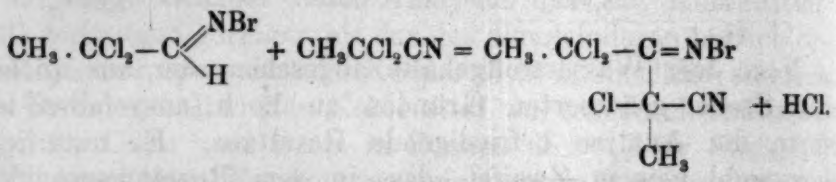
Zur Berechnung der Molekulargewichte benutzte molekulare Erhöhung nach Versuchen von Eijkmann: 70.

Gramm Substanz	Gramm Phenol	Beobachtete Erniedrigung	Gramm Substanz auf 100 Grm Phenol	Gefund. Mol.-Gew.
0,2958	9,13	0,620	3,24	366
0,2237	12,09	0,370	1,85	350

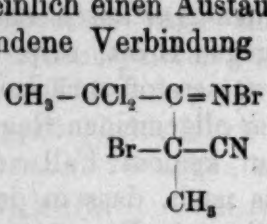
[1]) E. Demole, Ber. **9**, 561.

[2]) Völker, Ann. Chem. **192**, 96.

Analog der Entstehung des dimolekularen α-Dichlorcyanäthyls lässt sich auch die Bildung der obigen, nunmehr als dimolekular erkannten Verbindung erklären. Das zunächst durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf α-Dichlorcyanäthyl entstandene Additionsprodukt setzt sich mit einem zweiten Molekül des Nitrils in folgender Weise um:

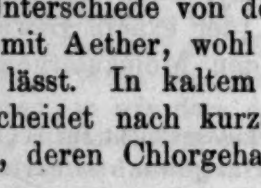


Das offenbar leicht bewegliche, einzelstehende Chloratom wird nun wahrscheinlich einen Austausch gegen Brom erfahren und die neuentstandene Verbindung würde somit der Formel



entsprechen.

Ganz im Einklange mit dieser allerdings nur als wahrscheinlich angenommenen Formel steht die auffallende Aehnlichkeit, welche das obige Produkt den verschiedenen Reagentien gegenüber mit dem dimolekularen α-Dichlorcyanäthyl besitzt. Die neue Verbindung ist genau wie das mittelst Salzsäuregas erhaltene Produkt unlöslich in den meisten der üblichen Lösungsmittel, äusserst leicht dagegen löst es sich in geschmolzenem Phenol, sowie kaltem Methylalkohol, aus dessen Lösung es sich zum Unterschiede von dem dimolekularen α-Dichlorcyanäthyl nicht mit Aether, wohl aber mit Essigäther krystallinisch ausfällen lässt. In kaltem Wasser löst es sich sehr leicht auf und scheidet nach kurzem Stehen Krystalle vom Schmelzp. 73° ab, deren Chlorgehalt für einen Körper von der Formel:



zu sprechen scheint. Im Filtrat von diesen Krystallen konnte Bromammonium, sowie Bromwasserstoffsäure nachgewiesen werden, ein weiterer Beleg dafür, dass die Verbindung

$$C_6H_6Cl_2Br_2N_2$$

eine dem dipolymeren α-Dichlorcyanäthyl analoge Constitution

besitzt. Wässrige Kalilauge, alkoholisches Ammoniak etc. reagiren mit der Verbindung $C_6H_6Cl_2Br_2N_2$ genau so, wie mit dem dimolekularen α-Dichlorcyanäthyl. Auf analytische Belege musste ich vorderhand verzichten, da sich im Verlauf meiner Untersuchungen Schwierigkeiten herausstellten, die mich zwangen, von einem weiteren Studium der Verbindung

$$(C_6H_6Cl_2Br_2N_2)$$

abzustehen. Schien anfangs bei einer grossen Reihe von Versuchen die Bildung der Verbindung $(C_6H_6Cl_2Br_2N_2)$ nur in dem oben erwähnten Sinne verlaufen zu sein, so lehrte doch ein fortgesetztes Arbeiten, dass unter gewissen Umständen, für die eine Erklärung zu finden, mir bisher noch nicht gelungen ist, der Process in ganz anderer Weise sich gestaltet.

Wurde nämlich der Rohrinhalt in der üblichen Weise behandelt und die Auflösung des Reactionsproduktes in Methylalkohol mit Essigäther versetzt, so fand, in manchen Fällen, entgegen den sonstigen Beobachtungen nur eine geringe Ausfällung statt, die, nebenbei gesagt, von Chlorammonium herrührte. Dunstet man nun die von der anorganischen Beimengung befreite Lösung auf dem Wasserbade bis zur Abscheidung von Krystallgebilden ab und lässt dann langsam erkalten, so erhält man Krystalle, die in ihrem ganzen Habitus abweichend sind von dem oben beschriebenen Reactionsprodukte. (Aus der Mutterlauge können weitere Krystallgebilde durch Zusatz von Aether abgeschieden werden.) Sie bilden grosse, dünne, tafelförmige Prismen von weisser Farbe, die unter ganz geringem Sintern bei 147°—148° schmelzen. Zum Unterschied von dem mittelst Bromwasserstoff erhaltenen dimolekularen Nitrile sind sie aus methylalkolischer Lösung wohl durch Aether, nicht aber durch Essigäther fällbar. Da, wie oben erwähnt, als Nebenprodukt Ammonsalz vorhanden, so wurde das in Methylalkohol gelöste Rohprodukt behufs Reinigung zunächst durch Zusatz von Essigäther vom Ammonsalz befreit und aus dem Filtrat das Reactionsprodukt durch Zusatz von Aether abgeschieden. Durch fractionirte Fällung konnte schliesslich ein zur Analyse reines Produkt erhalten werden, das in kaltem Wasser, Alkohol, Eisessig etc. leicht löslich, unlöslich dagegen in Aether, Benzol und Chloroform ist. Mit alkoholischem Ammoniak, sowie Kalilauge scheint es nicht zu reagiren, wässriges Ammoniak allerdings löst es auf. Beim Erhitzen der ammoniakalischen Lösung tritt Trübung ein, die nach mehrtägigem Stehen eine Krystallabscheidung

zur Folge hat. (Der Schmelzpunkt dieser Krystalle schwankte bei verschiedenen Versuchen zwischen 114° und 119°.) Die Analyse der in oben angeführter Weise gereinigten, bei 146° bis 147° schmelzenden Substanz lieferte nachstehende Werthe.

Analysen.

I. 0,1801 Grm. gaben 0,1100 Grm. CO_2 und 0,0540 Grm. H_2O.

II. 0,3040 Grm. gaben 0,25286 Grm. AgBr, entsprechend 0,1076 Grm. Br und 0,3967 Grm. AgCl, entsprechend 0,09814 Grm. Cl.

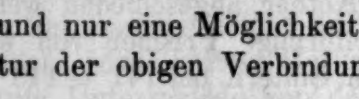
III. 0,3011 Grm. gaben 32,5 Ccm. Stickstoff bei 19° und 761 Mm. Druck.

IV. 0,1650 Grm. gaben 18,5 Ccm. Stickstoff bei 20° und 761 Mm.

Aus diesen Zahlen aber ergiebt sich die Formel $C_3H_7 . Cl_2Br . N_2$.

		Berechnet:	Gefunden:			
			I.	II.	III.	IV.
C_3	36	16,22 %	16,66 %	—	—	—
H_7	7	3,15 „	3,33 „	—	—	—
Cl_2	71	36,03 „	—	35,39 %	—	—
Br	80	31,98 „	—	32,28 „	—	—
N_2	28	12,61 „	—	—	12,4	12,84 %.
	222					

Aller Wahrscheinlichkeit nach scheint in dieser Verbindung von der Formel $C_3H_7Cl_2BrN_2$ ein Amidinsalz vorzuliegen, dessen Bildung aus dem Nitril sich in verschiedener Weise erklären liesse. Ich will von einer derartigen Erklärung vorderhand absehen und nur eine Möglichkeit angeben, nach der ich mir die Structur der obigen Verbindung denke:



Diese Verbindung müsste leicht in α-Dichlorpropionamid gespalten werden können. Dafür spricht denn auch der Umstand, dass beim Erhitzen der Verbindung vom Schmelzp. 146°—147° mit Ammoniak Krystalle vom Schmelzp. 114°—119° gebildet werden, die in ihrem Aeusseren sowie in ihrem Sublimationsvermögen viel Uebereinstimmendes mit α-Dichlorpropionamid vom Schmelzp. 116° besitzen. Wegen unzureichenden Mengen musste von einer Analyse abgesehen werden.

Braunschweig, chem.-pharm. Laboratorium.

Untersuchungen über Alloisomerie;

von

Arthur Michael.[1])

II.

7. Ueber die Addition von Chlor zu mehrbasischen ungesättigten Fettsäuren;

von

A. Michael und G. Tissot.

Chlor und Brom zeigen sich in ihrem Verhalten gegen organische Verbindungen chemisch so ähnlich, dass man bisher fast allgemein angenommen hat, es entstehen durch beide stets Derivate von gleichartiger Constitution, und der Unterschied liege nur in der schwächeren Einwirkung des letzten Elementes. Indessen war schon in dem Verhalten von Chlor und Brom gegen Acetessigäther ein Fall bekannt, dass structurverschiedene Derivate entstehen[2]), und bei Untersuchungen über Alloisomerie kommen Differenzen bei Chlor- und Bromderivaten nicht so selten vor. Es sei z. B. daran erinnert, dass die $\alpha\beta$-Dichlorbuttersäure ungleich mehr α-Chlorcrotonsäure liefert, als α-Bromsäure aus der entsprechenden $\alpha\beta$-Dibrombuttersäure entsteht; und wieder, dass Salzsäure sich zu α-Chlorcrotonsäure addirt, um glatt die allo-$\alpha\beta$-Dichlorbuttersäure zu geben, während Bromwasserstoff unter ähnlichen Bedingungen ein Gemisch der alloisomeren $\alpha\beta$-Dibromsäuren liefert. Die Erklärung solcher Unterschiede entzieht sich jeder bisher vorgeschlagenen Vorstellung über die Constitution der betreffenden Verbindung, im gewöhnlichen, sowie im räumlichen Sinn, sie werden aber sicherlich einstmals bei der Erkenntniss der wahren Structur des Moleküls eine nicht unwichtige Rolle spielen. Dass aber fundamentale Unterschiede nicht allein bei der Zersetzung von Chlor- und

[1]) Siehe diesen Band des Journ. S. 209 ff.

[2]) Der Eine von uns (A. Michael, dies. Journ. [2] 37, 505) hat diese bemerkenswerthe Thatsache auf Grund der positiv-negativen Hypothese zu erklären versucht.

Bromderivaten gleicher Constitution so vereinzelt sind, sondern sogar sich in dem Verhalten der Elemente gegen ungesättigte Körper zeigen, geht aus den unten beschriebenen Versuchen hervor.

Addition von Chlor zu Dimethylmaleïnsäureanhydrid.

Bekanntlich hat Fittig[1]), der Entdecker des Xeronsäureanhydrids, diese Verbindung als ein gesättigtes Tetramethylenderivat aufgefasst, da sie weder von nascirendem Wasserstoff reducirt wird, noch sich mit Brom vereinigt. Die gleiche Passivität gegen Brom zeigte sich bei dem Pyrocinchonsäureanhydrid, und auch die Versuche, welche wir angestellt haben, dieses Ziel durch andauernde Einwirkung des Sonnenlicht zu erreichen, sind ohne Erfolg gewesen. Erst Roser[2]) zeigte, dass trotz dieses für ungesättigte Körper abweichenden Verhaltens man dieselben doch als Diäthyl-, resp. Dimethylmaleïnsäureanhydride aufzufassen habe, eine Ansicht, die seitdem durch verschiedene Synthesen des letzteren Anhydrids mit Sicherheit bewiesen worden ist. Man hätte nun wohl annehmen können, dass Dimethylmaleïnsäureanhydrid sich auch indifferent gegen Chlor zeigen werde, aber der Versuch lehrt, dass eine Addition in diesem Fall mit Leichtigkeit stattfindet.

Das Dimethylmaleïnsäureanhydrid wurde mit Vierfachchlorkohlenstoff befeuchtet, und die theoretische Menge einer 10procentigen Lösung von Chlor in demselben Lösungsmittel zugesetzt, indem man die mit Glasstopfen verschlossene Flasche gut abkühlte. Das Anhydrid ist sehr schwer in Tetrachlorkohlenstoff löslich, und dies ist der Grund, warum die Addition verhältnissmässig langsam stattfindet; man kann aber durch Umschütteln der Flasche die Reaction wesentlich beschleunigen. Bei gutem Licht ist alles Chlor in etwa 3 Stunden verschwunden, indem das Anhydrid in Lösung gegangen ist. Beim Oeffnen der Flasche bemerkt man eine sehr geringe Menge von Chlorwasserstoff, und wenn die berechnete Menge Chlor sich addirt hat, so kann man wieder Chlor zusetzen und dem Sonnenlicht aussetzen, ohne dass die Farbe des Halogens nun verschwindet.

[1]) Ann. Chem. 188, 59.
[2]) Ber. 15, 1318, 2012.

Beim Abdestilliren des Lösungsmittels auf dem Wasserbade hinterbleibt eine dicke Flüssigkeit, die im Vacuum nach kurzer Zeit zu einer weissen Krystallmasse erstarrt. Dieses in quantitativer Ausbeute entstandene Additionsprodukt ist schon ganz rein, wie folgende Chlorbestimmungen zeigen:

I. 0,1331 Grm. Substanz gaben 0,1907 Grm. AgCl.
II. 0,1520 Grm. Substanz gaben 0,2219 Grm. AgCl.

	Berechnet für $\begin{array}{l} CH_3-CCl-CO \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad >O \\ CH_3-CCl-CO \end{array}$	Gefunden: I.	II.
Cl	36,04	35,44	36,11 %.

Es bildet eine weisse, krystallinische Masse von Aussehen und Consistenz des Camphers, und besitzt einen sehr starken, die Augen angreifenden Geruch. In Alkohol, Aether, Essigäther, Aceton und Chloroform ist es leicht löslich; zum Umkrystallisiren wendet man am besten Ligroïn an, in welchem es (in der Kälte) ziemlich unlöslich ist. Es schmilzt bei 159° bis 160°, und beginnt schon etwas unter dieser Temperatur zu sublimiren. Das Anhydrid ist sehr hygroskopisch, und geht allmählich, der Luft ausgesetzt, oder sofort in Wasser aufgelöst, in die entsprechende Säure über. Diese bildet undeutliche Krystalle, die bei 185° schmelzen, ohne dass man eigentlich von einem sehr genauen Schmelzpunkt sprechen kann, da derselbe von 178°—185°, je nach dem Erhitzen, sich ändert.

0,1883 Grm. Säure gaben 0,250 Grm. AgCl.

	Berechnet für $\begin{array}{l} CH_3-CCl-COOH \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad : \\ CH_3-CCl-COOH \end{array}$	Gefunden:
Cl	33,02	32,84 %.

Vergleicht man die angeführten Eigenschaften dieser symm. Dimethyldichlorbernsteinsäure mit der von Otto und Beckurts[1]) durch Halogenentziehung aus α-Dichlorpropionsäure gewonnenen Dichloradipinsäure, und die des Anhydrids mit dem von Otto und Holst[2]) aus jener Säure dargestellten Anhydrid, so geht die Identität derselben ohne Zweifel hervor, und die neue Synthese bestätigt die von diesen Chemikern angenommene Constitution des Anhydrids.

---

[1]) Ber. 18, 847.
[2]) Dies. Journ. [2] 41, 468.

Darstellung und Eigenschaften der Citradichlorbrenzweinsäure.

Während die Bromadditionsprodukte der Citra- und Mesaconsäuren eingehend untersucht worden sind, existirten nur kurze Angaben von Swarts über die Citradichlorbrenzweinsäure, von welcher er eine Lösung durch Einwirkung von Chlor auf wässrige Citraconsäure glaubte erhalten zu haben; er konnte aber die Säure nicht aus dieser Lösung isoliren. Derselbe versuchte auch, Chlor zu Citraconsäureanhydrid zu addiren, will aber dabei nur das Citraconsäurechlorid neben unverändertem Anhydrid bekommen haben. Wir werden weiter unten zeigen, dass Swarts unmöglich mit einer Lösung von reiner Citradichlorsäure gearbeitet haben kann.

Zur Darstellung der Säure geht man am besten von Citraconsäureanhydrid aus, welches mit der berechneten Menge einer 10procent. Lösung von Chlor in Tetrachlorkohlenstoff in einer weissen Stöpselflasche zusammengebracht, und unter Abkühlen mit Wasser dem Sonnenlicht ausgesetzt wird. Das Anhydrid ist schwer löslich in Tetrachlorkohlenstoff, und bildet zuerst eine obere Schicht, die in dem Maasse, als die Addition vorschreitet, verschwindet. In etwa 2 Stunden ist bei gutem Sonnenlicht die Addition vollendet, aber es ist zu rathen, noch etwas Chlorlösung zuzusetzen, und abermals den Sonnenstrahlen auszusetzen, und wenn nöthig diese Operation zu wiederholen, bis die Lösung nach halbstündigem Aussetzen noch eine schwach gelbliche Farbe behält. Es bilden sich stets sehr geringe Mengen von Salzsäure, aber Substitution findet gar nicht, oder wenigstens äusserst langsam, unter diesen Bedingungen statt.

Nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels auf dem Wasserbade hinterbleibt eine gelbliche Flüssigkeit, die ausserordentlich hygroskopisch ist; es gelang uns nicht, ein ganz säurefreies Präparat darzustellen. Mit Wasser zusammengebracht verbindet es sich damit unter bedeutender Wärmeentwicklung. Um die Säure daraus zu erhalten, bringt man das Anhydrid in kleinen Portionen zur eben genügenden, stets kalt gehaltenen Wassermenge, und dampft nachher die Lösung bei gewöhn-

licher Temperatur im Vacuum zur Staubtrockne ein. Die hygroskopische, weisse, krystallinische Masse wird nun aus heissem Benzol krystallisirt, worin sie in der Kälte fast unlöslich, heiss ziemlich löslich ist. Nach zweimaliger Krystallisation erhält man ein ganz reines Produkt.

I. 0,1927 Grm. Substanz gaben 0,2120 Grm. CO_2 und 0,054 Grm. H_2O.
II. 0,1643 Grm Substanz gaben 0,2362 Grm. AgCl.

Berechnet für $\begin{matrix}CH_3-CCl-COOH\\ \vert\\ CHCl-COOH\end{matrix}$:		Gefunden: I.	II.
C	29,85	30,00 %	—
H	2,98	3,11 „	—
Cl	35,82	—	35,36 %.

Die Citradichlorbrenzweinsäure bildet eine krystallinische, weisse Masse, die bei 119°—120° unter Zersetzung schmilzt, und in Alkohol, Aether, Aceton und Essigäther löslich ist. Bei der trocknen Destillation zerfällt sie ziemlich glatt in Chlorcitraconsäureanhydrid, Salzsäure und Wasser.

Die Citradichlorbrenzweinsäure erleidet beim Erhitzen mit Wasser eine Zersetzung, die aber erst nach einigen Stunden vollendet ist. Es wurden 11 Grm. Säure mit 66 Grm. H_2O $2^1/_2$ Stunden lang im Wasserbad erhitzt, nach welcher Zeit die Titrirung einer aliquoten Probe der Lösung zeigte, dass gerade die Hälfte der Chlormenge aus der Verbindung getreten war. Beim Erwärmen der Lösung merkt man, dass die Bildung von Kohlendioxyd erst gegen 90° anfängt, aber weit lebhafter vor sich geht, wenn die Lösung die Temperatur von 100° erreicht. Die Lösung wurde über freier Flamme abdestillirt, wobei zuerst der Geruch des Propionaldehyds sich bemerkbar machte, und, da eine Probe des zuerst übergehenden Destillates die Phenylhydrazinchlorhydratprobe[1]) gab, so darf man wohl die Bildung dieser Verbindung annehmen. Es wurde nun Wasserdampf in die erhitzte Lösung so lange eingeleitet, bis das übergehende Wasser nur eine sehr schwach saure Reaction zeigte.

Das Destillat wurde neutralisirt, eingedampft und in wenig Wasser gelöst; beim Ansäuern fällt wenig einer krystallinischen Säure aus. Es wurde, ohne die feste Substanz zu trennen, mit

[1]) A. Michael, dies. Journ. [2] 45, 588.

Aether ausgezogen, und nachdem das Lösungsmittel verdampft war, blieben 1,3 Grm. eines Gemisches von zwei Säuren zurück, die man mittelst CS_2 leicht trennen kann. Die lösliche Säure schmilzt bei 59°, und stimmt in ihren Eigenschaften völlig mit den für Chlormethacrylsäure angegebenen überein; ihre Bildung wurde durch eine Chlorbestimmung bestätigt:

0,1403 Grm. Säure gaben 0,1668 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_4O_2H_5Cl$:	Gefunden:
Cl	29,46	29,41 %.

Die schwer lösliche Verbindung kann durch einmaliges Krystallisiren aus heissem CS_2 rein erhalten werden, und schmilzt bei 98°—100°. Sie bildet glänzende Krystallblättchen, und ist das von Gottlieb[1]) zuerst dargestellte Chlorcitraconsäureanhydrid.

0,1014 Grm. Säure gaben 0,099 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_5O_3H_3Cl$:	Gefunden:
Cl	24,23	24,15 %.

Das Verhältniss der gebildeten Chlormethacrylsäure zu Chlorcitraconsäureanhydrid ist etwa 1 Thl. der ersten zu 2 Thln. der letzten Verbindung.

Die mit Dampf behandelte Lösung wurde auf dem Wasserbade eingeengt, und mit einer concentrirten Lösung von Baryumacetat im Ueberschuss versetzt. Nach längerem Stehen wurde der krystallinische Niederschlag abfiltrirt, ausgewaschen, und mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Mittelst Aether konnte man ein klares, gelbes Oel der Lösung entziehen, welches im Vacuum zu grossen Prismen erstarrte, und aus Essigäther zweimal krystallisirt, constant bei 139° schmolz. Diese Verbindung zeigte in ihrem Aussehen und Löslichkeitsverhältnisse sich in jeder Beziehung identisch mit der bekannten Chlorcitramalsäure. Die Ausbeute indessen ist gering, da wir nur 1,8 Grm. an Syrup aus 11 Grm. Dichlorsäure gewannen.

I. 0,1125 Grm. Säure gaben 0,1354 Grm. CO_2 und 0,0402 Grm. H_2O.
II. 0,1290 Grm. Säure gaben 0,1623 Grm. AgCl.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 8, 73.

	Berechnet für $C_5O_5H_7Cl$:	Gefunden: I.	II.
C	32,87	32,78 %	—
H	3,83	3,96 „	—
Cl	19,45	—	19,61 %.

Zum weiteren Beweis haben wir das charakteristische Baryum- und das Bleisalz dargestellt. Das Baryumsalz krystallisirte in kleinen klinorhombischen Tafeln mit 4 Mol. Krystallwasser, von denen zwei schon bei 30°—40° weggingen.

0,3733 Grm. lufttrocknes Salz gaben 0,2239 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_5H_5ClO_5Ba$, $4H_2O$:	Gefunden:
Ba	35,19	35,26 %.

Das Bleisalz entstand beim Versetzen der wässrigen Lösung der Säure mit Bleiacetat als ein weisser, unter dem Mikroskop krystallinischer Niederschlag mit 4 Mol. Krystallwasser.

0,3943 Grm. lufttrocknes Salz gaben 0,2589 Grm. $PbSO_4$.

Berechnet für Pb = 45,04 %. Gefunden 44,85 %.

Nach diesen Resultaten kann man nicht daran zweifeln, dass Chlorcitramalsäure aus Citradichlorbrenzweinsäure beim Erhitzen mit Wasser gebildet wird. Das Filtrat vom chlorcitramalsauren Baryum enthält noch eine Verbindung, die man durch Ansäuern mit Salzsäure, Eindampfen zur Trockne auf dem Wasserbad und Ausziehen des Rückstandes mit Aether als gelbliches Oel gewinnen kann, das bei wochenlangem Stehen im Vacuum zum grössten Theil erstarrt, und vielleicht die Citraweinsäure darstellt.

Gottlieb[1]) hatte die Bildung von Chlorcitramalsäure bemerkt, als er eine wässrige Lösung von Citraconsäure mit Chlor sättigte und alsdann eindampfte; später wiederholte Swarts[2]) den Versuch im Sonnenlicht, und nahm die Existenz von Citradichlorbrenzweinsäure in der Lösung an, ohne dass er dieselbe isoliren konnte. Diese Lösung gab beim Erwärmen die Chlorcitramalsäure, und, nach Neutralisiren mit Natron, beim Kochen die Chlormethacrylsäure. Unsere Versuche —

[1]) Ann. Chem. **160**, 102.
[2]) JB. **1873**, 582.

der oben beschriebene ist nur einer von vielen, die angestellt worden waren in der Hoffnung, die Chlorcitramalsäure auf diese Weise darzustellen — zeigen, dass ein irgendwie glatter Uebergang bei der Behandlung von Citradichlorbrenzweinsäure mit Wasser nicht zu erreichen ist, und es ist sehr wahrscheinlich, dass Swarts mit der Lösung eine Gemisches von Dichlor- und Chlorhydroxysäure gearbeitet hat. Die Angabe von Swarts, dass seine Citradichlorbrenzweinsäure beim Erwärmen mit Wasser die Chlorcitramalsäure entstehen lässt, ist wohl der Grund, dass man[1]) die Bildung letzterer Säure bei der Einwirkung von Chlor auf eine wässrige Lösung von Citraconsäure durch die vorangehende Bildung von Dichlorsäure erklärt hat. Indessen schliessen die Eigenschaften der Citradichlorsäure eine solche Erklärung gänzlich aus, und man muss, um die Bildung von Chlorcitramalsäure bei dieser Reaction zu erklären, annehmen, dass die Gegenwart von Citraconsäure die Bildung von unterchloriger Säure durch Einwirkung von Chlor auf das Wasser veranlasst.

Morawski[2]) glaubt die Chlorcitramalsäure durch Einwirkung von Chlor auf Mesaconsäure gewonnen zu haben, und Erlenmeyer und Hecht[3]) vermuthen, im Fall dass diese Beobachtung richtig sei, dass bei den Gottlieb'schen Versuchen die Citraconsäure, vor der Vereinigung mit unterchloriger Säure oder Chlor, zuerst in Mesaconsäure übergeht. Nachdem die Entstehung von Chlorcitramalsäure aus Citradichlorbrenzweinsäure bewiesen worden ist, kann diese Vermuthung nicht richtig sein, besonders da, nach Analogie der Verhältnisse bei der $\alpha\beta$-Dichlor- und Dibrombuttersäure, gerade die Citradichlorsäure beständiger sein sollte, als die alloisomerische Mesasäure.

Die Entstehung von Chlorcitraconsäureanhydrid anstatt Chlormesaconsäure bei obiger Reaction, die man in Analogie mit entsprechenden Versuchen in der Bernsteinsäurereihe hätte erwarten sollen, gab Anregung zu versuchen, ob

---

[1]) Zuerst von Morawski (dies: Journ. [2] 12, 396) vermuthet, siehe auch Erlenmeyer und Hecht, Lehrb. 2, 767.

[2]) Dies. Journ. [2] 12, 392.

[3]) Lehrb. 2, 767.

nicht Chlorwasserstoff vermittelst Alkalien aus der Dichlorsäure abgespalten werden konnte. Es wurde 1 Thl. der Säure in 2 Thln. Wasser gelöst, und 1 Thl. einer conc. Lösung von Kalihydrat allmählich zugesetzt, indem man die Lösung vorher gut abkühlte, und das Gemisch mehrere Stunden kalt hielt. Nach dem Ansäuern wurde aus der Lösung eine flüchtige Substanz mit Dampf abgetrieben, die sich als Chlorcitraconsäureanhydrid erwies, ohne dass wir in diesem Fall die Bildung von Chlormethacrylsäure nachweisen konnten. Aether extrahirt aus dem Rückstand eine in rhombischen Tafeln krystallisirende Säure, die bei 208°—209° schmolz, gegen 200° erstarrte, um wieder bei 208° zu schmelzen. Die Säure sublimirt aber langsam schon bei 150° in langen zugespitzten Platten, die bei 208° schmelzen. Sie ist löslich in Wasser, schwer löslich in Benzol und Chloroform, und bildet unzweifelhaft die bisher nicht bekannte Chlormesaconsäure.

I. 0,1804 Grm. Substanz gaben 0,2414 Grm CO_2 u. 0,0507 Grm. H_2O.
II. 0,1009 Grm. Substanz gaben 0,0878 Grm. AgCl.

$CH_3-\dot{C}-COOH$

Berechnet für $CCl-COOH$

	Berechnet für	Gefunden: I.	Gefunden: II.
C	36,47	36,49 %	—
H	3,04	3,12 „	—
Cl	21,58	—	21,52 %.

Das Verhältniss des Chlorcitraconsäureanhydrids zu Chlormesaconsäure war sehr nahe $^2/_5$ des ersteren zu $^3/_5$ des zweiten Körpers. Wendet man alkoholische anstatt wässriger Kalilösung zur Zersetzung der Dichlorsäure an, so erhält man ebenfalls ein Gemisch obiger Körper, aber die Reaction ist bei weitem nicht so glatt. Ammoniumsalz wird durch Abstumpfen einer wässrigen Lösung der Chlormesaconsäure mit Ammoniak und Eindampfen im Vacuum in grossen Prismen erhalten, welche sich bei 208°—210° zersetzen.

Silbersalz. Die wässrige Lösung des Ammoniumsalzes, mit Silbernitratlösung versetzt, giebt prismatische Tafeln, zum Theil in Gruppen, die im Licht oder bei 100° wenig verändert werden.

Baryumsalz. Bei starkem Einengen einer mit Barythydrat neutralisirten Lösung der Säure scheiden sich grosse, farblose, schlecht ausgebildete Prismen ab, welche in Wasser sehr löslich sind und 4 Mol. Krystallwasser enthalten.

I. 0,4052 Grm. lufttrocknes Salz gaben bei 140° 0,0728 Grm. H_2O.[1])
II. 0,2544 Grm. lufttrocknes Salz gaben 0,2544 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_5H_3ClO_4Ba$, $4H_2O$:	Gefunden: I.	II.
H_2O	19,38	18,00	—
Ba	36,87	—	36,91 %

Darstellung und Eigenschaften der Mesadichlorbrenzweinsäure.

Die Addition von Chlor zur Mesaconsäure in Gegenwart von Wasser ist von Morawski[2]) versucht worden, ohne dass er die Bildung eines Additionsproduktes nachweisen konnte, indessen hat er als Reactionsprodukt ein Baryumsalz von der Zusammensetzung des chlorcitramalsauren Salzes isoliren können, ohne aber einen weiteren Beweis zu bringen, dass wirklich die Chlorcitramalsäure entstanden ist.

Ein Versuch, Chlor direct zu Mesaconsäure zu addiren, indem wir die Säure mit einer 10procent. Chlorlösung und etwas Wasser auf 100° erhitzten (nachdem wir uns überzeugten dass keine Addition im Sonnenlicht stattfand), war ohne Erfolg, da die Säure grösstentheils unverändert blieb; dagegen gelangten wir mittelst des Mesaconsäurechlorids leicht zum Ziel. Die Addition von Chlor zu dieser Verbindung wird, wie oben für Citraconsäureanhydrid beschrieben ist, mit einer 10procent. Chlorlösung ausgeführt, mit dem Unterschied, dass man in dem Fall die Flasche mit Eis abkühlt, da die Addition bei starkem Sonnenlicht ziemlich rasch, und mit Temperaturerhöhung vor sich geht. Man destillirt zuerst den Tetrachlorkohlenstoff im Wasserbad ab, und fractionirt den Rückstand im Vacuum, wodurch man, in quantitativer Menge, das farblose, bei 105°—106° unter 21 Mm. Druck unzersetzt siedende, Chlorid der Mesadichlorbrenzweinsäure isoliren kann.

0,1726 Grm. Oel gaben 0,4172 Grm. AgCl.

---

[1]) Das Salz hält etwas Wasser selbst bei 140° zurück, wenn man es aber höher erhitzt, so erleidet es eine tiefgehende Zersetzung.
[2]) Dies. Journ. [2] **11**, 466.

	Berechnet für $CH_3CCl-COCl$ / $CCl-COCl$:	Gefunden:
Cl	59,66	59,78 %.

Bringt man dieses Chlorid mit Wasser zusammen, so geht es erst nach mehrtägigem Stehen völlig in die entsprechende Säure über; wenn man aber das Gemisch fortwährend schüttelt, so erreicht man die Zersetzung schon in wenigen Stunden. Die Lösung wird mit Aether extrahirt, der Auszug über Na_2SO_4 getrocknet, und, nach Verjagen des Aethers im Vacuum, bleibt eine weisse Krystallmasse zurück, die aus Benzol in gut ausgebildeten, mikroskopischen, bei 123° schmelzenden Prismen krystallisirt. Die Säure ist weit weniger hygroskopisch als die Citrasäure, und in Wasser leicht, in kaltem Benzol schwer löslich.

I. 0,150 Grm. Substanz gaben 0,1649 Grm. CO_2 u. 0,0428 Grm. H_2O.
II. 0,1280 Grm. Substanz gaben 0,1830 Grm. AgCl.

	Berechnet für $CH_3-CCl-COOH$ / $CCl-COOH$:	Gefunden: I.	II.
C	29,85	29,98 %	—
H	2,98	3,13 „	—
Cl	35,32	—	35,36 %.

Die Zersetzung dieser Säure mit Wasser, unter ganz ähnlichen Verhältnissen angestellt, geht langsamer vor sich als bei der Citrasäure, und man musste 4 Stunden lang auf 100° erhitzen, bis die Hälfte des Chlors ausgetreten war. Es wurde auch bemerkt, dass die Kohlendioxydbildung bedeutend geringer ist. Die Aufarbeitung des Reactionsproduktes geschah ganz wie oben bei der Citrasäure beschrieben ist, und aus dem Destillat konnte ein Aldehyd (wahrscheinlich Propylaldehyd), Chlorcitraconsäureanhydrid und Chlormethacrylsäure isolirt werden, und zwar waren die beiden letzten Verbindungen ungefähr in gleichen Verhältnissen entstanden, wie bei der Zersetzung der Citradichlorsäure, nur wurde etwa ein Drittheil weniger gewonnen, als aus der gleichen Quantität jener. Der eingeengte Rückstand gab, mit Baryumacetat versetzt, ebenfalls verhältnissmässig wenig einer Fällung eines Baryumsalzes, das lufttrocken 4 Mol. Krystallwasser enthielt.

0,3460 Grm. Salz gaben 0,2077 Grm. $BaSO_4$.
Berechnet für Ba in $C_5H_5ClO_5Ba, 4H_2O$ = 35,19 %. Gefunden = 35,29 %.

Durch Zersetzung dieses Salzes gelangten wir zu einer chlorhaltigen Säure, welche ohne Umkrystallisiren bei 138° bis 139° schmolz; es müssen aber weitere Versuche die Entscheidung bringen, ob wirklich die Chlorcitramal- oder eine alloisomerische Säure bei dieser Reaction entsteht, jedenfalls tritt die Bildung derselben noch weiter zurück, als bei der Zersetzung der Citradichlorsäure.

Der Versuch, die Mesadichlorbrenzweinsäure mit alkoholischem Kali zu zersetzen, wurde, in ähnlicher Weise wie schon oben beschrieben, ausgeführt, und wir erhielten auch in diesem Fall ein Gemisch von Chlorcitraconsäureanhydrid und Chlormesaconsäure.

Allo-$\alpha\beta$-Dichlorbernsteinsäure.

Die Darstellung und Untersuchung der symmetrischen Dichlorbernsteinsäuren[1]) bot ein grosses Interesse, schon deshalb weil wir mit den entsprechenden Dichlorbrenzweinsäuren einige von der Theorie nicht vorauszusehende Resultate gewonnen haben; und dieselben dürften auch bessere Ausgangspunkte als die entsprechenden Bromsäuren sein, um das Verhältniss der $\alpha\beta$-Halogenbernsteinsäuren zu den Weinsäuren zu studiren.

Zur Gewinnung der Allodichlorsäure geht man am besten von Maleïnsäureanhydrid aus, indem diese Verbindung mit der entsprechenden Menge Chlor in Tetrachlorkohlenstofflösung, unter Abkühlung, dem Sonnenlicht ausgesetzt wird. Das Anhydrid ist fast unlöslich in diesem Lösungsmittel, aber eine Addition fängt sofort an, sobald Sonnenstrahlen das Gemisch treffen, und wenn man zeitweise umrührt, so ist die Addition in etwa 20 Minuten vollendet. Indem das Maleïnsäureanhydrid verschwindet, bemerkt man die Umwandlung desselben in das

[1]) Nach Petrieff (Bull. 41, 309) wirkt Chlor auf Fumarsäure unter Bildung von einer Dichlorbernstein- und Trichloressigsäure, während aus Maleïnsäure eine andere Dichlorbernsteinsäure gewonnen werden kann. Weitere Angaben über diese Untersuchung liegen, in nicht russischen Fachzeitschriften, nicht vor.

Additionsprodukt, welches ebenfalls fast unlöslich ist. Durch Filtriren des mit Eis abgekühlten Gemisches, und Auswaschen mit Tetrachlorkohlenstoff, gewinnt man eine nahezu theoretische Ausbeute an silberglänzenden Krystallen, die bei 95° schmelzen und das Allo-dichlorbernsteinsäureanhydrid darstellen.

0,1609 Grm. Substanz gaben 0,2746 Grm. AgCl.

	Berechnet für $\begin{matrix}CHCl-CO\\ \\ CHCl-CO\end{matrix}>O$:	Gefunden:
Cl	42,01	41,75 %.

Das Anhydrid ist hygroskopisch und geht, der Luft ausgesetzt, in die entsprechende Säure über. Diese Umwandlung bewirkt man durch Behandeln mit Wasser unter Abkühlung, da sonst eine bedeutende Wärmeentwicklung stattfindet, wobei ein geringer Theil der Säure weitere Zersetzung erleidet. Beim Eindampfen der Lösung im Vacuum scheiden sich grosse, durchsichtige Prismen ab, welche nach nochmaliger Krystallisation aus Wasser ganz rein sind, und bei 175° unter Zersetzung schmelzen. Die Säure löst sich leicht in Aether, etwas schwieriger in Alkohol.

I. 0,1931 Grm. Substanz gaben 0,1813 Grm. CO_2 u. 0,04 Grm. H_2O.
II. 0,1824 Grm. Substanz gaben 0,2807 Grm. AgCl.

	Berechnet für $\begin{matrix}CHCl-COOH\\ \\ CHCl-COOH\end{matrix}$:	Gefunden:	
		I.	II.
C	25,66	25,60 %	—
H	2,14	2,30 „	—
Cl	37,96	—	38,07 %.

5 Grm. der Säure wurden in 50 Grm. Wasser gelöst, und die Lösung 4 Stunden lang im kochenden Wasser gehalten; die Titrirung eines aliquoten Theils zeigte dann, dass die Hälfte des Halogens ausgetreten war. Die Bildung von Kohlendioxyd konnte nicht bemerkt werden. Nach Ausziehen mit Aether und Abdampfen des Lösungsmittel blieb eine krystallinische Verbindung zurück, die aus Eisessig krystallisirt, bei 190°—191° schmelzende Tafeln bildet, welche ohne Anhydridbildung sublimirt werden konnten. Diese Säure ist die Chlorfumarsäure[1]), die fast in theoretischer Menge entsteht; es

[1]) Perkin u. Duppa, Ann. Chem. 115, 105; Bandrowski, Ber. 15, 2695; Kauder, dies. Journ. [2] 31, 28.

ist uns nicht gelungen, die Bildung von einer zweiten Substanz bei dieser Reaction nachzuweisen.

I. 0,1327 Grm. Säure gaben 0,1549 Grm. CO_2 und 0,026 Grm. H_2O.
II. 0,1546 Grm. Säure gaben 0,1467 Grm. AgCl.

Berechnet für $\begin{matrix}CH-COOH\\ \vert\\ CCl-COOH\end{matrix}$:		Gefunden: I.	II.
C	31,89	31,83 %	—
H	1,99	2,17 „	—
Cl	23,58	—	23,47 %.

Das Baryumsalz bildet grosse Prismen mit 3 Mol. Krystallwasser, wie Kauder bei seinem Präparat gefunden hat.

0,7175 Grm. lufttrocknes Salz gaben 0,1162 Grm. H_2O u. 0,494 Grm. $BaSO_4$.

Berechnet für C_4HClO_4Ba, $3H_2O$ = 16,20 % u. 40,32 % für H_2O u. Ba.
Gefunden 16,19 % H_2O u. 40,47 % Ba.

Ein gleiches Resultat erhielten wir bei der Behandlung der Säure, unter guter Abkühlung, mit einem Ueberschuss von Kali. Nach vierstündigem Stehen wurde angesäuert und mit Aether extrahirt, wodurch fast die theoretische Menge von Chlorfumarsäure gewonnen wurde.

$\alpha\beta$-Dichlorbernsteinsäure.

Die Versuche, diese Säure direct durch Addition von Chlor in Tetrachlorkohlenstofflösung am Sonnenlicht, sowie beim Erhitzen dieser Substanzen mit etwas Wasser im zugeschmolzenen Rohr bei 100°, zu erhalten, ergaben nur negative Resultate; man gelangt aber mit dem Fumarylchlorid als Ausgangsprodukt leicht zum Ziel. Der Versuch wurde so, wie bei der Addition von Chlor zu Mesaconylchlorid beschrieben ist, ausgeführt, und die Reaction war in etwa einer Stunde vollendet. Beim Fractioniren im Vacuum geht das Additionsprodukt bei 105°—106° unter 45 Mm. und bei 85°—86° unter 22 Mm. Druck als dickes, farbloses Oel über, welches einen penetranten, zu Thränen reizenden Geruch besitzt.

0,1834 Grm. Oel gaben 0,4710 Grm. AgCl.

Berechnet für $\begin{matrix}CHCl-COCl\\ \vert\\ CHCl-COCl\end{matrix}$:		Gefunden:
Cl	63,39	63,53 %.

Beim Stehen mit Wasser geht das Chlorid nur sehr langsam in die Säure über, man kann aber durch fortwährendes Umschütteln, unter Abkühlen in kaltem Wasser, 20 Grm. desselben in einigen Stunden zersetzen. Nimmt man nicht zu viel Wasser, so scheidet sich ein Theil der Säure aus, welche abfiltrirt wird, während man das Filtrat mit Aether ausschüttelt. Die Säure stellt glänzende Prismen dar, meistens mit abgestumpften Enden, mitunter aber bootförmig ausgebildet, und schmilzt bei 215°. Sie ist löslich in Alkohol und Aether, wenig in Benzol und Ligroïn, und in Wasser weit weniger als die Allo-dichlorsäure.

I. 0,2151 Grm. Substanz gaben 0,2015 Grm. CO_2 u. 0,0450 Grm. H_2O.
II. 0,1971 Grm. Substanz gaben 0,3020 Grm. AgCl.

Berechnet für $\begin{matrix}CHCl-COOH\\CHCl-COOH\end{matrix}$:		Gefunden: I.	II.
C	25,66	25,54 %	—
H	2,14	2,32 „	—
Cl	37,96	—	37,90 %

Zur Erklärung der Bildung von Chlorfumarylchlorid, bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Weinsäure, hat man die intermediäre Entstehung von einem Dichlorsuccinylchlorid angenommen[1]), welches unter Salzsäureabgabe sogleich zerfällt; indessen scheint diese Annahme kaum richtig, da das oben beschriebene Chlorid, welches aus der Weinsäure entstehen sollte, unter den Bedingungen der Bildung von Chlorfumarylchlorid beständig ist, wenn man nicht die Salzsäureabspaltung der Gegenwart des Phosphoroxychlorids zuschreiben will.

Von überschüssigen Alkalien wird die Säure leicht zersetzt; sie wurde in 6 Thln. Wasser gelöst, und, unter Abkühlen mit Eis, ein Ueberschuss einer concentrirten Kalilösung allmählich zugefügt. Nach vierstündigem Stehen, wurde die Lösung angesäuert und mit Aether ausgezogen, wodurch man mehr als 90% der theoretischen Ausbeute einer chlorhaltigen Säure gewann, die nach einmaliger Krystallisation aus Eisessig constant bei 191° schmolz, und ohne Anhydridbildung sublimirt

[1]) Kauder, dies. Journ. [2] 31, 27.

werden konnte. Auch die anderen Eigenschaften stimmten vollkommen mit denen der Chlorfumarsäure überein, deren Bildung durch eine Chlorbestimmung bestätigt wurde.

0,1369 Grm. Säure gaben 0,1313 Grm. AgCl.

	Berechnet für $\begin{matrix}CH-COOH\\ \vdots\\ CCl-COOH\end{matrix}$	Gefunden:
C	23,58	23,72 %.

Diese Bildung von Chlorfumarsäure war so befremdend, dass wir die Reaction mehrmals wiederholten, ohne ein anderes Resultat zu erhalten, oder auch irgend ein anderes Produkt der Zersetzung aufzufinden. Weit weniger glatt ist die Zersetzung, welche die Säure beim Kochen mit Wasser erleidet. Nach drei- bis vierstündigem Sieden der Lösung wurde dieselbe mit Aether ausgezogen, wobei aus 5 Grm. Säure 3,5 Grm. Reactionsprodukt gewonnen wurde, dessen Schmelzpunkt, zwischen 120°—182° liegend, schon auf ein Gemisch hindeutete. Nach mehreren Krystallisationen aus wenig Eisessig gelang es uns, etwas über 2 Grm. der bei 191° schmelzenden Chlorfumarsäure zu gewinnen, die analysirt wurden.

0,1804 Grm. Säure gaben 0,1748 Grm. AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	23,58	23,96 %.

Neben der Chlorfumarsäure, welche jedenfalls das Hauptprodukt ist, entsteht eine niedriger schmelzende Chlorsäure, die wir noch nicht im reinen Zustand erhalten haben, und vielleicht Chlormaleïnsäure ist.

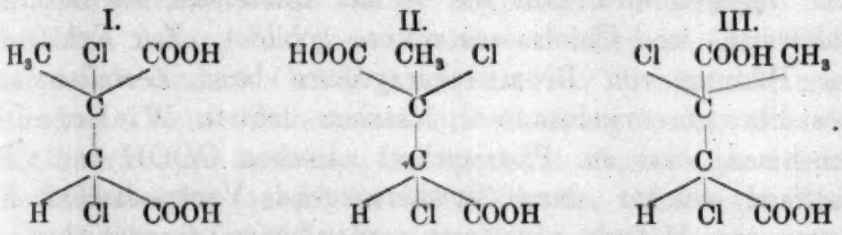
Bemerkungen zu den vorstehenden Versuchen.

Die bei der Zersetzung von den Chlorderivaten der Bernstein- und Brenzweinsäuren erhaltenen Resultate zeigen in auffallender Weise, welche bedeutende Unterschiede in den gleichen Reactionen entsprechender Chlor- und Bromverbindungen vorkommen können, und weisen auf die Nothwendigkeit hin, diesen Umstand bei organischen Untersuchungen zu berücksichtigen.

Nach der eingehenden Untersuchung von Fittig und Krusemark[1]) bilden sich, neben Kohlensäure, Brommethacryl-

[1]) Ann. Chem. **206**, 1.

säure und Propylaldehyd, beim Kochen einer wässrigen Lösung von Citradibrombrenzweinsäure, während wir, unter ganz gleichen Bedingungen mit der entsprechenden Chlorsäure arbeitend, neben Chlorcitramalsäure und Propylaldehyd die Bildung von Chlormethacrylsäure, und im grösseren Verhältniss das Chlorcitraconanhydrid bemerkten. Die Zersetzung der Citradibrombrenzweinsäure ist von J. Wislicenus[1]) „geometrisch" auseinander gelegt worden, und es ist interessant, die Zersetzung der Dichlorsäure vom gleichen Standpunkt aus zu betrachten. Die möglichen Configurationen der Dichlorsäure sind:



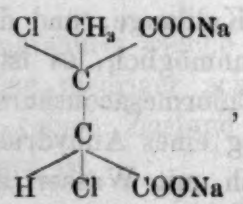
Aus diesen Configurationen kann, nach den jetzigen stereochemischen Ansichten, Chlorwasserstoff nur aus III. abgespaltet werden, und aus dieser Configuration sollte allein die Chlormesacon- und nicht, wie thatsächlich stattfindet, die Chlorcitraconsäure gebildet werden.

Leider hat man keine Angaben über die Zersetzung der Citradibromsäure mit Kalilauge, und daher ist der Vergleich mit der Dichlorsäure unmöglich, es ist aber die Bildung von Chlorcitracon- neben Chlormesaconsäure von Bedeutung, da in diesem Fall die Bildung eines Anhydrids, welches vielleicht in dem Zersetzungsversuch mit Wasser als ein Begünstigungsmoment angesehen werden konnte, hier ausgeschlossen ist. Die bevorzugte Configuration des Kaliumsalzes nach Wislicenus wäre aus II herzuleiten, aber daraus kann Salzsäure nicht abgespaltet werden, und aus III kann wieder nur Chlormesaconsäure entstehen, währand der Versuch lehrt, dass Chlorcitraconsäure gleichzeitig gebildet wird. Die Nichtbildung von Chlormethacrylsäure bei der Zersetzung mit Kali, und die Entstehung derselben beim Kochen mit Wasser, scheinen auf einen Zusammenhang mit der Chlormesaconsäurebildung hinzudeuten,

[1]) Räuml. Anord. S. 66.

denn man konnte annehmen, dass der Theil der Citradichlorsäure, welcher in einem Fall zur Chlormethacrylsäurebildung gebraucht wird, im anderen Fall die Entstehung der Chlormesaconsäure veranlasst.

Als Zersetzungsprodukte von Mesadibrombrenzweinsäure mit Wasser fanden Fittig und Krusemark Bromcitraconsäureanhydrid, Kohlensäure, Bromwasserstoff und Propylaldehyd, während die Mesadichlorsäure das Chlorsäureanhydrid, ein Aldehyd und Chlormethacryl-, neben Chlorcitramal-, oder einer sehr ähnlichen alloisomerischen, Säure liefert. Mit alkoholischem Kali dagegen wird, ganz wie bei der Citrasäure, ein Gemisch Chlorcitra- und Chlormesaconsäure gebildet. Zur Erklärung der Bildung von Brommethacrylsäure beim Zerfallen von mesadibrombrenzweinsaurem Natrium musste Wislicenus[1]) annehmen, dass ein Platzwechsel zwischen COOH und CH_3 stattfand, welcher „durch die überwiegende Verwandtschaft des Broms zum Methyl“ veranlasst werden könne, vergass aber bei seiner Betrachtung, dass es sich nicht um COOH sondern um COONa handelt[2]), sodass, nach seinen eignen Annahmen kein Grund für einen solchen Platzwechsel vorhanden war. Eine derartige „geometrische“ Erklärung wäre auch nicht für die Bildung von Chlormesaconsäure zulässig, denn in der einzigen Configuration:



,

woraus Chlorwasserstoff sich abspalten kann, sind schon Chlor und Methyl in „plansymmetrischer“ Stellung. Es ist aber die $\alpha\beta$-Dichlor- und Dibrombernsteinsäure, in welcher die bemerkenswertheste Differenz zwischen Chlor- und Bromderivaten sich kennzeichnet. Während die $\alpha\beta$-Dibrombernsteinsäure nach Fittig und Petri[3]), beim Kochen mit Wasser, glatt in Brom-

[1]) Räuml. Anord. S. 66.
[1]) Vergl. dies. Journ. [2] 38, 33.
[2]) Ann. Chem. 195, 62.

maleïnsäure und Bromwasserstoff zerfällt, entsteht aus der entsprechenden Dichlorsäure bei gleicher Behandlung hauptsächlich die Chlorfumarsäure, und nur diese Säure, wenn man Kali anwendet; und die nämliche Säure entsteht fast quantitativ aus der Allo-dichlorsäure nach beiden Zersetzungsmethoden. Die Entstehung von Chlorfumarsäure aus $\alpha\beta$-Dichlorbernsteinsäure widerspricht wieder einer „geometrischen" Erklärung von Wislicenus; denn wenn man S. 32 seiner bekannten Broschüre nachschlägt, so sieht man, dass er die Bildung von Brommaleïnsäure aus $\alpha\beta$-Dibrombernsteinsäure als nothwendige Folge seiner Hypothese bezeichnet, und abgesehen davon, dass kein Grund vorhanden ist, der Chlorsäure eine andere Configuration als der Bromsäure zuzuschreiben, kann Chlorwasserstoff überhaupt nur aus der Chlormaleïnsäure liefernden Configuration abgespalten werden. Diese Thatsache, sowie das Verhalten der Citra- und Mesasäuren, steht ebenfalls im directem Widerspruch zu der van't Hoff'schen Hypothese.

8. Vergleich der Versuchsergebnisse mit den theoretischen Folgerungen aus den Hypothesen von Le Bel-van't Hoff und Wislicenus.

Im Folgenden verstehe ich unter der Wislicenus'schen Hypothese nur jene ihm eigenthümliche Annahme, dass bei zwei einfach gebundenen Kohlenstoffradicalen „die mit den grössten Affinitäten auf einander wirkenden Elementaratome sich einander möglichst nähern“[1]), und die daraus gezogenen Folgerungen, betreffend die bevorzugte Configuration, da der zweite Zusatz von Wislicenus zu der Le Bel-van't Hoff'schen Hypothese, betreffend die Configurationen von Verbindungen, die durch einmalige Addition von Halogenen zu Acetylenderivaten entstehen, nur eine einfache Folge jener Hypothese ist.[2]) Le Bel[3]) hatte schon viel früher den Gedanken ausgesprochen, dass bei der Addition zu Aethylenderivaten die addirenden Bestandtheile an die nämliche Seite des Moleküls sich begeben müssen.

Der Uebersichtlichkeit wegen sind die stereochemischen Folgerungen und die experimentellen Resultate tabellarisch zusammengefasst, und zwar sind nur fünf Säuren in Betracht gezogen, auch hebe ich hervor, dass diese Tabellen keineswegs vollständig sind; sie könnten durch eine nicht kleine Anzahl von Beispielen vermehrt werden. (Siehe Tab. S. 402 ff.)

Die mit einem Stern versehenen Reactionen beziehen sich speciell auf die consequente Anwendung der Wislicenus'schen Hypothese im betreffenden Fall.

Es wurde von der Betrachtung der geometrischen Verhältnisse bei einigen anderen ungesättigten Verbindungen abgesehen, weil dies mir nun ganz unnöthig erschien; ich möchte aber einige weitere Bemerkungen in Betreff der „geometrischen“ Untersuchungen von Wislicenus machen. Nachdem Wislicenus[4]) die Unrichtigkeit seiner stereochemischen Betrachtungen über die Isomerieverhältnisse in der Zimmtsäurereihe zugestanden hat, und sich meiner Ansicht[5]) anschloss,

[1]) Räuml. Anordn. S. 15.
[2]) Auwers, Stereochemie, 37, dagegen V. Meyer, Ber. 21, 786.
[3]) Bull. 37, 300.
[4]) Räuml. Anord., 2. Aufl. S. 47 u. 79 und Ann. Chem. 248, 354.
[5]) Ber. 19, 285.

versprach er, der „Naturgeschichte“ derselben demnächst eine neue „geometrische Deutung“ zu geben; obwohl nun 4 Jahre seitdem vergangen sind, ist nichts darüber zu Tage gekommen. Es wäre sicherlich von grossem Interesse, wenn Wislicenus die „volle Uebereinstimmung“ beweisen, sowie anderen Versprechungen betreffs der Verbesserungen bekannter Arbeiten nachkommen würde; denn diese unbewiesenen Behauptungen sind vielfach als richtig angenommen worden. Ein Princip, welches Wislicenus sehr häufig bei seinen Untersuchungen benutzt, liegt in der Annahme, dass nur bei solchen Configurationen von Halogenkörpern, in denen die Halogene in „plansymmetrischer“ Stellung sind, Halogen unter Bildung von ungesättigten Derivaten entzogen werden könne; unter Anwendung dieser Annahme sind einige neue stereochemische Isomerien bekannter Verbindungen dargestellt, sowie anscheinend gezeigt worden, dass die Wislicenus'sche Annahme, betreffend Configurationsänderungen in der Wärme, durch solche Versuche bestätigt werde. Wenn auch diese Annahme nur eine einfache Folgerung der Le Bel-van't Hoff'schen Hypothese ist, so kann dieselbe doch unmöglich richtig sein, denn es ist gezeigt worden [1]), dass aus Allodibrombernsteinsäureäther nicht Maleïn-, sondern Fumarsäureäther, und aus Citradibrombrenzweinsäureäther nicht Citra-, sondern Mesaconsäureäther glatt bei etwa 25° entstehen; und die oben bewiesene Bildung von Acetylendicarbonsäureäther aus Dibromfumarsäureäther ist für die vorliegende Frage von gleicher Bedeutung. Man dürfte nun fragen: wenn diese Annahme nicht richtig ist, wie gelang es Wislicenus, die neuen Körper darzustellen? Wislicenus und Hölz, resp. Pückert [2]) glaubten bewiesen zu haben, dass das durch Addition von Bromwasserstoff zu Dimethylacetylen entstehende, bei 84° siedende Brompseudobutylen geometrisch isomer mit dem bei 88° siedenden, aus Pseudobutylendibromid dargestellten, Körper sei; und ferner meinten sie, aus Tiglinsäuredibromür die erste, und aus Angelicasäuredibromür die letzten Verbindungen erhalten zu haben. Auch durch Addition von Brom zu „Bromwasserstoffcrotonylen“ und Halogenentziehung

[1]) Michael u. Schulthess, dies. Journ. [2] 40, 592.

[2]) Ann. Chem. 250, 224.

I. Reaction	II. Resultate nach den Le Bel-van't Hoff'schen u. Wislicenus'schen Hypothesen
1. Propiolsäure und verdünnter HJ.	Einheitliche β-Jodacrylsäure.
2. Brompropiolsäure und HBr. Propiolsäure und Br_2. *$\alpha_2\beta$-Tribrombernsteinsaures Baryum und Baryumhydrat.	H—C—Br ‖ Br—C—COOH. Br—C—H ‖ Br—C—COOH. H—C—Br ‖ Br—C—COOH.
3. Isocrotonsäure und Cl_2.	Iso-$\alpha\beta$-Dichlorbuttersäure.
4. Isocrotonsäure und Br_2.	Iso-$\alpha\beta$-Dibrombuttersäure.
5. α-Chlorisocrotonsäure und H_2.	Isocrotonsäure.
6. α-Bromisocrotonsaures Natrium und Natriumamalgam.	Isocrotonsäure.
7. β-Chlorisocrotonsäure und H_2.	Isocrotonsäure.
8. α-Bromisocrotonsäure und HBr in der Kälte.	$\alpha\beta$-Dibrombuttersäure.
9. *β-Jodbutters. Natrium und KOH.	Isocrotonsäure.
10. *α_2-Dibrombutters. Natrium u. KOH.	α-Bromisocrotonsäure.
11. Crotonsäure und Cl_2.	$\alpha\beta$-Dichlorbuttersäure.
12. $\alpha\beta$-Dichlorbuttersaures Na und NaOH in der Kälte.	Entstehung von nur einer α-Chlorcrotonsäure möglich.
13. *$\alpha\beta$-Dichlorbuttersaures Aethyl u. KOH.	α-Chlorisocrotonsäure.
14. Iso-$\alpha\beta$-dichlorbuttersaures Natrium und NaOH in der Kälte.	Bildung nur einer α-Chlorcrotonsäure möglich.
15. *$\alpha_2\beta$-Trichlorbuttersaures Aethyl und Zn.	α-Chlorisocrotonsaures Aethyl.
16. $\alpha\beta$-Dibrombuttersaures Na u. NaOH.	Eine α-Bromcrotonsäure.
17. *β-Chlorisocrotons. beim Erhitzen.	Weniger als 50% β-Chlorcrotonsäure.
18. *α-Chlorisocrotons. beim Erhitzen.	Weniger als 50% α-Chlorcrotonsäure.

[1]) Indem ich in dieser Tabelle auf eine Seite dieser Arbeit, wo die betreffende ... angeführt.

III. Versuchsresultat	IV. Literatur und Bemerkungen
sch zweier stereochemischer Isomerien.	Stolz, Ber. **19**, 1385; van't Hoff, Dix années, 76.
ieselbe $\alpha\beta$-Dibromacrylsäure.	Hill, Ber. **12**, 660; Bandrowski, Ber. **15**, 2703; Hill, Andrews, Ber. **14**, 1676.
st nur $\alpha\beta$-Dichlorbuttersäure.	Oben S. 238 u. 258.[1])
sch von $\alpha\beta$-Dibrombuttersäuren.	Oben S. 241 u. 258.
uptprodukt feste Crotonsäure.	Oben S. 270 und Wislicenus, Ann. Chem. **248**, 290.
Feste Crotonsäure.	Michael, Pendleton, dies. Journ. [2] **38**, 2. Oben S. 268.
Gemisch beider Crotonsäuren.	Oben S. 246.
Gemisch von $\alpha\beta$-Säuren.	Oben S. 263.
Crotonsäure.	Dies. Journ. [2] **40**, 35.
α-Bromcrotonsäure.	Michael, Norton, Am. Journ. **2**, 15; dies. Journ. [2] **40**, 34.
misch beider $\alpha\beta$-Dichlorsäuren.	Oben S. 285.
isch beider α-Chlorcrotonsäuren.	Dies. Journ. [2] **40**, 30 u. 36; oben S. 255, wo gezeigt wird, dass d. Erkl. von Wislicenus (Ann. Chem. **248**, 296) unrichtig ist.
α-Chlorcrotonsäure.	Michael, Browne, Am. Journ. **9**, 285; dies. Journ. [2] **38**, 8.
isch zweier α-Chlorcrotonsäuren.	Erklärungsversuche von Wislicenus unrichtig, vergl. oben S. 273.
α-Chlorcrotonsaures Aethyl.	Michael, Schulthess, dies. Journ. [2] **43**, 594.
emisch beider α-Bromsäuren.	Oben S. 258.
ch von 80 % β-Chlorcroton- u. 5 % β-Chlorisosäure.	Oben S. 264, vergl. das Zugeständniss von Wislicenus, Ann. Chem. **248**, 353.
uantitativ α-Chlorcrotonsäure.	Michael, Pendleton, dies. Journ. [2] **38**, 4.

tur schon angeführt ist, hinweise, wird dieselbe an dieser Stelle nicht wieder

	I. Reaction	II. Resultate nach den Le Bel-va Hoff'schen u. Wislicenus's Hypothesen
19.	*α-Bromisocrotons. beim Erhitzen.	Weniger als 50 % α-Bromcroton
20.	*β-Chlorcrotonsäure beim Erhitzen.	Theilweiser Uebergang in Isode
21.	Angelicasäure und Br_2.	Angelicasäuredibromür.
22.	Hydrojodtiglins. und Na_2CO_3 bei 0°.	Stereochemische Pseudobutylene entstehen.
23.	Hydrojodangelicas. u. Na_2CO_3 bei 0°.	
24.	Acetylendicarbonsäure und Br_2.	Dibrommaleïnsäure.
25.	Acetylendicarbonsaures Aethyl und Br_2.	Dibrommaleïnsaures Aethyl.
26.	Acetylendicarbons. und verd. HBr.	Brommaleïnsäure.
27.	Acetylendicarbonsäure und HCl.	Chlormaleïnsäure.
28.	Brommaleïnsäure und H_2.	Maleïnsäure.
29.	Maleïnsäure und Br_2.	Isodibrombernsteinsäure.
30.	*Maleïnsäure und Mineralsäuren.	—
31.	*Maleïnsäure und Wasser.	—
32.	*Brommaleïnsäure und HBr.	Dibrombernsteinsäure.
33.	*Isodibrombernsteinsäureanhydrid, wenig über 100° erhitzt.	—
34.	*Maleïnsäuremethyläther mit Jod beim Erhitzen, u. mit Brom in d. Kälte.	—

[1]) Bischoff (Ber. 23, 1926) und Skraup haben übersehen, dass ich Addition bedingt werden kann; auch Anschütz (Ann. Chem. 254, 175) hat

[2]) Die $\alpha\beta$-Dijodderivate von gesättigten Fettsäuren sind nicht bestä

III. Versuchsresultat	IV. Literatur und Bemerkungen
antitativ α-Bromcrotonsäure.	Oben S. 266.
Beständig.	Oben S. 265.
Tiglinsäuredibromür.	Fittig, Ann. Chem. **259**, 1; Wislicenus, Pückert, Ann. Chem. **250**, 240.
nämliche Pseudobutylen aus beiden Säuren.	Fittig, Ann Chem. **216**, 162; vergl. die verspätete Prognose von Wislicenus, Ann. Chem. **259**, 254.
70% Dibromfumarsäure. 30% Dibromaleïnsäure.	Wislicenus, Ann. Chem. **246**, 69 u. oben S. 213–221.
% Dibromfumarsaures Aethyl. % Dibrommaleïnsaures Aethyl.	Oben S. 223—229.
Bromfumarsäure.	Oben S. 221, Brommaleïnsäure wird nicht in der Kälte von verdünntem HBr verändert.
Chlorfumarsäure.	Bandrowski, Ber. **15**, 2695.
Fumarsäure.	Petri, Ann. Chem. **195**, 64. Erklärung von Wislicenus (Räuml. Anord. S. 34) unmöglich. Vergl. Michael, dies. Journ. [2] **38**, 23.
brombernstein- und Fumarsäure.	Petri, das. S. 59. Erklär. von Wislicenus (das. **246**, 67) unmöglich, vergl. Michael, dies. Journ. [2] **37**, 23 u. Fittig, Ann. Chem. **259**, 30.
Fumarsäure.	Erklär. von Wislicenus (Räuml. Anord. S. 29) absolut unmöglich, vergl. Michael, dies. Journ. [2] **37**, 21 und Skraup, Monatsh. **12**, 119.[1])
Fumarsäure.	Erklärung nach Wislicenus unmöglich, vergl. Tanatar, Ber. **23**, 439 und Skraup, Monatsh. **12**, 111.
mfumar- u. Dibrombernsteinsäure.	Erklär. von Wislicenus (Räuml. Anord. S. 33) unmöglich, vergl. Michael, dies. Journ. [2] **37**, 22.
Brommaleïnsäureanhydrid.	Pictet, Ber. **18**, 1670. Nach Wislicenus sollte das Anhydrid beständiger sein, da die Bromatome „plansymmetrisch" sind und keine Drehung stattfinden kann.
Zum Theil Fumarsäureäther.	Anschütz, Ber. **12**, 2283. Erklärung von Wislicenus (Räuml. Anord. S. 31) unmöglich.[2])

gezeigt habe, dass der Uebergang von Maleïn- in Fumarsäure nicht durch
hnliche Betrachtungen angestellt.
n zerfallen bei der Bildung sofort in Jod und eine ungesättigte Säure, unter

I. Reaction	II. Resultate nach den Le Bel-v Hoff'schen u. Wislecenus' Hypothesen
35. $\alpha\beta$-Dichlorbernsteinsäure u. KOH.	Chlormaleïnsäure.
36. *Bernsteinsäure mit Ueberschuss von Br_2 bei 180°.	Dibrombernstein-, Dibromfumar- Monobromsäure.
37. *Aepfelsaure Alkalisalze bei 250° bis 300°.	Maleïn- neben fumarsaurem S
38. Dibromfumars. Aethyl u. Zn bei 78°.	—
39. Isodibrombernsteins. Aethyl und Zn bei 25°.	Maleïnsäureäther.
40. *Citramalsäure bei 140°—150°.	Mesaconsäure.
41. *Citramalsaure Salze beim Erhitzen.	Citra- und Mesaconsäure.
42. *α-Hydrobrenzweins. beim Erhitzen.	Citra- oder Mesaconsäure.
43. *Citradibrombrenzweinsäureanhydrid beim schwachen Erhitzen.	Beständig.
44. Citradichlorbrenzweins. und KOH.	Chlormesaconsäure.
45. Mesadichlorbrenzweins. und KOH.	Chlorcitraconsäure.
46. Citradibrombrenzw. Aethyl und Zn. bei 25°.	Citraconsaures Aethyl.

Bedingungen, welche die Wislicenus'sche Annahme einer vorang übrigens nie gelungen, Jod zu einem Säureäther der Aethylenreihe zu gerade eine wahrscheinliche Annahme von Wislicenus, dass die Add glatt das angenommene Zwischenprodukt, Jodfumarsäureäther, reducire 15, 2697) hat übrigens Jodfumarsäure durch Einwirkung von bei 0° ges von Wislicenus ist, geht aus der weiteren Beobachtung von Anschütz Fumarverbindung übergeht, denn nach Wislicenus müsste sich hier zu übrigens nicht eine reducirende Wirkung besitzt, würde es in diesem Fa

III. Versuchsresultat	IV. Literatur und Bemerkungen
Chlorfumarsäure.	Oben S. 396 u. 399, vergl. Wislicenus, Räuml. Anord. S. 32.
ombernstein-, Dibrommaleïn- und Monobromsäuren.	Kekulé, Ann. Chem. 130, 1; vergl. oben S. 212.
Allein fumarsaure Salze.	Hagen, Ann. Chem. 38, 276.
cetylendicarbonsaures Aethyl.	Die Bromatome sind nicht in „plan-symmetrischer" Stellung!
Glatt Fumarsäureäther.	Michael, Schulthess, dies. Journ. [2] 43, 590.
Nur Citraconsäure.	Oben S. 290 u. 293. Widerspricht geradezu der Wislicenus'schen Hypothese.
Nur Citraconsäure.	Oben S. 291 u. 293.
stentheils Citra- neben Mesacon-säure.	W. Wislicenus, Ber. 25, 1487.
Bromcitraconsäureanhydrid.	Kekulé, Ann. Chem. Supp. 2, 103.
ch v. Chlorcitra- u. Chlormesacons.	Oben S. 390 u. 398.
ch v. Chlorcitra- u. Chlormesacons.	Oben S. 392 u. 399.
Glatt mesaconsaures Aethyl.	Michael, Schulthess, dies. Journ. [2] 43, 590.

ion, Abspaltung von HJ und Reduction gänzlich ausschliessen. Es ist bei der Unbeständigkeit der gesättigten $\alpha\beta$-Dijodsäuren war es nicht itze stattfinden solle. Ebenso gewagt war es, anzunehmen, dass Jodwasserstoff theilweise Verseifung oder Entweichen der Säure, und Bandrowski (Ber. asserstoff auf Acetylendicarbonsäure dargestellt. Wie unhaltbar diese Erklärung r, dass Maleïnsäuremethyläther, Bromdämpfen ausgesetzt, allmählich in die ndige Iso-Dibrombernsteinsäureäther bilden, und da Bromwasserstoff n, die Bildung von Bromfumarsäureäther anzunehmen.

aus dem entstandenen Tribromprodukt wurde das bei 88° siedende „Isobrompseudobutylen“ gewonnen. Von diesen Resultaten sagt Wislicenus, dass durch sie „die in der theoretischen Einleitung entwickelten Prognosen in überraschend einfacher und schlagender Weise verwirklicht worden“ sind [1]); in welcher Weise aber, ersieht man durch Heranziehen der späteren Arbeiten von Fittig [2]), Faworsky und Debout.[3]) Der erste führt an, dass das sogenannte „Angelicasäuredibromür“ nur unreines Tiglinsäuredibromür war, und drückt sein Erstaunen aus, dass ein solches Produkt ein richtig siedendes Brompseudobutylen geliefert haben soll, während nach Wislicenus aus dem reinen Dibromid die bei 84° siedende Verbindung entstehen solle, da die Bildung des bei 88° siedenden Produkts aus letzterer Verbindung früher bewiesen wurde. Faworsky und Debout beweisen, dass das von Wislicenus benutzte Crotonylen aus einem Gemisch bestand, und, dass die sogenannten geometrisch-isomeren Brombutylene nur aus gewöhnlichen Gemischen bestehen können. Es ist nur unklar, wie bei einem derartigen Sachverhalt, die thatsächlichen Ergebnisse der betreffenden Wislicenus'schen Arbeiten „in allen Punkten vollkommen mit den theoretischen Voraussetzungen“ übereinstimmen konnten.

Die oben beschriebenen Versuche über die Addition von Chlor zu flüssiger Crotonsäure, wobei zum grössten Theil die $\alpha\beta$-Dichlorbuttersäure entsteht, machen die Existenz des Wislicenus'schen „Iso-α-Chlorpropylens“ [4]) ebenfalls zweifelhaft, denn aus einem solchen Gemisch hätte, wenigstens hauptsächlich, das nämliche Chlorpropylen entstehen sollen, wie aus der reinen $\alpha\beta$-Dichlorsäure. Die vergleichenden Zersetzungsversuche, die Wislicenus als Beweis der Verschiedenheit anführt, sind nicht beweisend; denn es ist nicht angegeben, ob das benutzte Iso-α-Chlorpropylen aus „Isocrotonsäuredichlorür“ oder Propylidenchlorid herstammte. Die gleiche Unsicherheit betrifft die stereochemischen α-Brompropylene [5]), was übrigens schon aus den Bemerkungen von Fittig [6]) hervorgeht, dass die durch Fractionirung bewirkte Trennung von solchen niedrig siedenden Verbindungen, deren

[1]) Ann. Chem. **250**, 251. [2]) Das. **259**, 1.
[3]) Dies. Journ. [2] **40**, 149.
[4]) Ann. Chem. **248**, 305. [5]) Das. S. 322. [6]) Das. **259**, 29.

Siedepunkte nur um einige Grade von einander abweichen, geradezu unmöglich ist.

Eine andere, häufig angewandte Methode von Wislicenus ist die Addition von Brom zu $\alpha\beta$-Dibromäthylenderivaten, und Halogenentziehung aus den so entstehenden Produkten, um auf diese Weise das gleichzeitige Auftreten von alloisomerischen Bromverbindungen aus gewissen Acetylenderivaten zu erklären. So wurde z. B. die Bildung von zwei Tolandibromiden erklärt[1]), trotzdem diese Verbindungen nicht Brom addiren.[2]) Da man jetzt weiss, dass zwei alloïsomere Additionsprodukte bei Verbindungen entstehen können, welche eine solche Annahme ausschliessen, sowie dass Halogene sich gar nicht in „plansymmetrischer" Stellung befinden müssen, um mit Leichtigkeit durch Zink aus der Verbindung, unter Bildung von doppelter Bindung, entzogen zu werden, so ist dieser „Erklärung" wohl gar kein Werth beizumessen. Gerade die Untersuchung von Wislicenus und Blank[3]) über die geometrischen Verhältnisse in der Stilbenreihe ist wieder ein Beispiel einer Notherklärung. Bei einer sehr niederen Temperatur „wird vielleicht das Tolantetrachlorid nur aus kleinsten Theilchen bestehen, welche den Formeln I und II entsprechen"[4]), dagegen muss mit steigender Temperatur ein Zustand eintreten, wo alle „Kohlenstoffsysteme" der Moleküle sich umdrehen, so dass dann auf ungefähr 2 Mol. der begünstigteren, je eins der weniger begünstigten Configuration vorhanden sein muss. Versuche über Halogenentziehung vermittelst Zink zeigten, dass die Verhältnisse so liegen, um bei 20° etwa 4,8 zu 10,7, bei 80° 5,2—5,35 zu 10,25, bei 130° 5,4—5,54 zu 9,7—10 von „plan"-, resp. „centrisymmetrischen" Tolandichlorid entstehen zu lassen. Aus diesen Resultaten konnte man wohl den Schluss ziehen, dass schon bei 20° in fast allen Molekülen die sogenannten „Kohlenstoffsysteme" in Rotation sind[5]),

[1]) Räuml. Anord. S. 25; vergl. dies. Journ. [2] 37, 19.

[2]) In der 2. Aufl. der räuml. Anordn. (S. 78) behauptet Wislicenus, dass die Angaben seiner Vorgänger nicht richtig sind, aber jetzt, nach drei Jahren, ist kein Beweis für diese Behauptung erschienen.

[3]) Ann. Chem. 248, 1. [4]) Das. S. 21.

[5]) Dieses Resultat scheint mir übrigens einer fundamentalen Voraussetzung der Wislicenus'schen Hypothese zu widersprechen, vergl. räuml. Anord. S. 15—16.

und dass zwischen deren Anzahl bei 80° und 130° eigentlich kein Unterschied vorhanden ist. Schon in demselben Jahre aber scheint Wislicenus diese Annahme vergessen zu haben, denn in seiner Arbeit mit Pückert[1]) wird bewiesen, dass durch Halogenentziehung aus Tribrombutan das Isobrompseudobutylen unter Wärmebildung entsteht, trotzdem dass es zwei Configurationen für Tribrombutan giebt, die verschiedene stereochemische Brompseudobutylene liefern sollten, und es doch nicht leicht zu verstehen ist, warum im Tolantetrachlorid bei 20° fast alle „Kohlenstoffsysteme" sich drehen, während im Tribrombutan, so gut wie keine in Drehung sind. Bei den Versuchen mit Tolantetrachlorid war schon bei 80° das Verhältniss des gebildeten „plansymmetrischen" Dichlorids zu gross, um mit den Wislicenus'schen Annahmen zu stimmen, und so wurde das „Ditolanhexachlorid" entdeckt, das bei ungenügender Zinkmenge entsteht. Trotzdem eine Molekularbestimmung diese Verbindung als ein Gemisch kennzeichnete, hielten sie fest an der Existenz derselben, und erklärten die zu hohen Zahlen durch einen Gehalt an diesem Körper, vergassen aber dabei, dass es gerade die Versuche bei gewöhnlicher Temperatur waren, welche für die Bildung eines solchen Produktes günstiger sind als Wärme, und dass sie einen Ueberschuss von Zink anwandten. Es wird auf die „geometrische Erklärung"[2]) vermittelst des „Ditolanhexachlorids" verwiesen und zum Vergleich auf die Untersuchung von Eiloart[3]), wo gezeigt wird, dass das „Ditolanhexachlorid" nicht allein keine selbstständige Existenz besitzt, sondern, selbst wenn man eine solche Verbindung annehmen wollte, die „geometrische Erklärung" nicht richtig wäre.

Von den übrigen Wislicenus'schen Prognosen bleibt nur die angenommene alleinige Bildung von Dibrommaleïnsäure bei der Addition von Brom zu Acetylendicarbonsäure, und es ist oben nachgewiesen, dass seine Versuche hierüber nicht einwandfrei sind, sowie dass seine Deutung der Reaction unmöglich

[1]) Ann. Chem. 250, 250. [2]) Das. 248, 30.

[3]) Am. Chem. J. 12, 248. Ebenfalls im Laboratorium von Wislicenus ausgeführt, aber, soweit mir bekannt ist, wurde dieselbe nicht in einem deutschen Fachblatt veröffentlicht.

ist; und ferner die Bildung von Allo-α-Chlorcrotonsäure, die eigentlich eine Voraussehung aus Literaturunkenntniss war, denn der Versuch befand sich in vollständiger Analogie mit meinen früheren Versuchen über die entsprechenden Bromsäuren, und die Chlorsäure war mir schon neun Monate bekannt, bevor Wislicenus seine bekannte Broschüre veröffentlichte.[1])

Ich bin der Meinung, dass die Wislicenus'sche Hypothese, sowie sämmtliche von Wislicenus bei seinen Untersuchungen gezogenen Folgerungen der Le Bel-van't Hoff'schen Hypothese, unhaltbar sind, und glaube, dass die Zeit kommen wird, wo man seine „Untersuchungen zur Bestimmung der räumlichen Atomlagerung" keineswegs als „überraschende" Bestätigungen seiner Ansichten, sondern als diesen vielfach widerstreitend ansehen wird.

R. Fittig[2]) hat in der letzten Zeit „gegen die Art und Weise, wie Wislicenus in seinen Abhandlungen die Arbeiten anderer Chemiker behandelt" protestirt, und indem er zeigt, wie Wislicenus ihm und seinen Schülern ganz falsche Ansichten zuschreibt, hebt er nachdrücklich hervor, wie Wislicenus nur aus ungenauer Kenntniss der Literatur ihm die seit Jahren allgemein aufgegebene Ansicht, dass die Kohlensäureabspaltung in den Monohalogensäuren von der α-Stellung des Halogens abhängt, zumuthen konnte. Wie fest dieser Irrthum Wislicenus sich eingeprägt hat, kann man nun

---

[1]) Ich möchte nochmals darauf aufmerksam machen, dass Wislicenus kein Recht hatte, die Auffassung der bei 92° schmelzenden Bromcrotonsäure als ein α-Derivat für etwas Neues anzusehen; denn diese Auffassung wurde zuerst von mir in Ber. 19, 1378 ausgesprochen, und im Juli desselben Jahres wurde die später in Bd. 35, 257 dieses Journals unverändert veröffentlichte Mittheilung über diesen Gegenstand der Redaction der Berichte übersandt, aber als ungeeignet abgewiesen. Indessen findet sich in dem Tageblatt der Naturforscherversammlung für 1886, und in einem der Octoberhefte des chemischen Centralblattes für 1886 das Wesentliche dieser Mittheilung. Meine Auffassung ging auch in das Lehrbuch von Erlenmeyer (Bd. 2, S. 384) über, welches vor irgend einer Mittheilung über diesen Gegenstand seitens Wislicenus erschienen war.

[2]) Ann. Chem. 259, 33.

daraus ersehen, dass noch vor einigen Monaten dieselben Fehler Fittig wieder vorgeworfen wurden, indem man Wislicenus dabei citirt.[1]) Wie Fittig, habe ich das Unglück gehabt, dass Wislicenus meine Arbeiten und Ansichten anführen wollte, und obwohl ich[2]) schon gegen die vielen Literaturfehler, und die ganz ungerechtfertigten Annahmen und Missverständnisse bezüglich meiner Ansichten reklamirt habe, hält man meistens noch fest an der Wislicenus'schen Darstellung derselben. Seit der, zuerst von Pasteur[3]), und später von Wislicenus[4]) ausgesprochenen Ansicht,

[1]) C. Liebermann u. Sachse, Ber. 24, (1891) 4115; auch C. A. Bischoff, Jahrbuch der Chem. 1891, 178. Liebermann scheint seine Literatur aus der Broschüre von Wislicenus zu holen, denn in Ber. 25, 950 nennt er, wie dies Wislicenus zuerst „geometrisch" nachweisen wollte, die bei 121° schmelzende α-Bromzimmtsäure mit Glaser eine β-Säure, während bekanntlich Wislicenus seine hierauf bezüglichen Ansichten zurückgenommen hat. Da jetzt den griechischen Buchstaben doch ein Zusammenhang mit der Stellung des Halogens zukommt, so muss ich gegen eine solche Verwirrung in den seit mehreren Jahren als richtig erkannten Thatsachen protestiren. Die bei 158,5° schmelzende, aus Phenylpropiolsäure dargestellte Bromzimmtsäure ist ebenfalls schon längst (Michael u. Browne, Ber. 19, 1378; 20, 550) als ein β-Derivat aufgefasst worden, so dass das von Liebermann untersuchte Verhalten derselben gegen Permanganatlösung nur als eine Bestätigung einer jetzt allgemein anerkannten Thatsache angesehen werden kann. Wenn aber Liebermann meint, dass nach der Bildungsweise derselben sie „nur die sterische Formel $\begin{matrix} Br-C-C_6H_5 \\ \| \\ H-C-COOH \end{matrix}$ besitzen" kann, so möchte ich gern erfahren, vorläufig neben vielen anderen Fragen: wie erklärt wird, dass die gewöhnliche Zimmtsäure bei der Reduction der Phenylpropiolsäure entstehen kann, wenn Liebermann die daraus folgende Configuration für die Allozimmtsäure belegt hat. (Aronstein u. Hollemann, Ber. 22, 1181. Ich hebe hervor, dass gleich nachdem ich (dies. Journ. 35, 357) erkannt hatte, dass man die Zimmtsäure nicht vermittelst Zink und Essigsäure reduciren kann, ich auch denselben Versuch in der Kälte ausgeführt, und nur die gewöhnliche Zimmtsäure erhalten habe.) Ich war nicht wenig erstaunt, zu erfahren, dass E. Erlenmeyer (Ber. 23, 3130) den Gedanken, dass die Glaser'schen β- und α-Bromzimmtsäuren beide α-Derivate seien, als etwas Neues angeben konnte, angesichts der früheren Erörterung, die ich (Ber. 19, 1936 u. 20, 554 u. dies. Journ. [2] 35, 35) gerade mit ihm über diese Auffassung gehabt habe.

[2]) Dies. Journ. [2] 38, 38 u. 40, 43.

[3]) Recherches sur la dissymétrie moléculaire, Paris 1861.

[4]) Ann. Chem. 167, 302.

dass die Verschiedenheit der Wein-, resp. Milchsäuren durch ungleichartige räumliche Anordnung der Atome derselben bedingt werden, bis zum Erscheinen der bekannten Broschüre von Wislicenus[1]), findet sich nur eine einzige experimentelle, einen chemisch geometrischen Gegenstand berührende Arbeit, die aus seinem Laboratorium hervorgegangen ist, und zwar ist dies die von Friedrich[2]) über die β-Chlorcrotonsäuren. Friedrich schloss aus ganz unzureichenden Gründen[3]), dass der β-Chlor- und β-Chloriso-crotonsäure dieselben chemischen Structuren zukommen, und hebt ausdrücklich hervor, dass man nicht sicher ist, ob diese Unterschiede ihre Erklärung vielleicht durch eine Polymerisation oder durch die van't Hoff'sche Theorie finden sollen[4]), hält aber erstere Erklärung für unwahrscheinlich. Es wird weiter angeführt, dass diese β-Chlorcrotonsäuren nur durch „ihre physikalischen Eigenschaften von einander abweichen." Fittig hat von 1877 an, in seinen wichtigen Arbeiten über ungesättigte Säuren, längere Zeit mit Erfolg versucht, die Isomerie derselben durch Structurverschiedenheit zu erklären, und erst im Jahre 1882[5]) hebt er hervor, dass die Isomerieverhältnisse der Aethylcumarin- und Cumarsäure, sowie der Angelica- und Tiglinsäure durch die heute gebräuchlichen Constitutionsformeln keinen Ausdruck finden können. Drei Jahre später[6]), entdeckte er die sogenannte Vinylessigsäure, „die aber von der flüssigen Isocrotonsäure, der man gewöhnlich diese Constitution zuschreibt, in allen Eigenschaften verschieden ist." Es wird jedoch keine Constitution der Isocrotonsäure aufgeführt, obgleich Fittig wohl dieselben Verhältnisse wie die der Tiglin- und Angelicasäure im Sinne hatte. Ich kann aber nirgend in der Literatur eine Angabe finden, dass dieser Forscher seine noch im Jahre 1886 sehr allgemein angenommenen Erklärungen der Isomerieverhältnisse der Maleïn- und Fumarsäure zurückgenommen hätte. Diese Angaben, neben der Vermuthung von Kekulé und Anschütz[7]), dass die Maleïnsäure zur Fumarsäure in demselben Verhält-

[1]) Räuml. Anord. 1887.
[2]) Ann. Chem. 219, 322.
[3]) Dies. Journ. [2] 38, 13 (Fussnote).
[4]) Ann. Chem. 219, 362. [5]) Das. 216, 161. [6]) Das. 227, 26.
[7]) Ber. 14, 717.

niss wie inactive Weinsäure zur Traubensäure stehe, repräsentirte die Literatur zur Zeit, als ich meine Arbeiten über Bromzimmtsäuren, und die Isomerieverhältnisse in der Fettsäurereihe publicirte; die van't Hoff'sche Erklärung der Isomerie ungesättigter Verbindungen war damals fast vergessen. Wislicenus behauptete 1887, dass ich „in neuester Zeit" auch gelegentlich der Entdeckung der neuen Bromzimmtsäuren zu der Ueberzeugung gelangt sei, dass die Structurtheorie nicht ausreiche, um solche Isomerien zu erklären, und weiter, dass ich ‚an geometrische Gründe für diese Isomerie"[1]) nicht dächte, oder für so unwahrscheinlich oder verwerflich hielt, dass sie nicht erwähnt wird. Es waren die Aussagen von Wislicenus aber pure Annahmen, denn der wahre Thatbestand ist, dass ich die Untersuchung über die Bromzimmtsäuren, und das Verhalten der Maleïn- und Fumarsäure gegen Anilin, gerade in der Hoffnung begann, dass die Resultate dieser Untersuchungen den van't Hoff'schen Hypothesen, betreffend die räumlichen Unterschiede dieser Säuren, zu Hülfe kommen würden; aber da die erhaltenen Resultate mit den Bromzimmtsäuren nicht mit dieser Erklärung in Uebereinstimmung zu bringen waren, so habe ich diese Seite der Untersuchung vor der Hand nicht weiter verfolgt, und suchte nun mit Nachdruck den experimentellen Beweis hervorzuheben, dass zwei Verbindungen von derselben Structur existiren können, welche doch chemisch verschieden sind. Es ist sicherlich ein merkwürdiges Zusammentreffen, dass Wislicenus gerade in der Zeit, wo er mir vorwarf, dass ich geometrische Gründe nicht kenne oder genügend schätze, selbst den Versuch gemacht hatte, diese Isomerieverhältnisse auf solche Weise zu erklären, und später angab, dass „seit der ersten Veröffentlichung dieser Abhandlung die hier genannten Annahmen bezüglich der Structurisomerien der halogensubstituirten Zimmtsäuren stark erschüttert worden seien."[2]) Man sollte aber diese Zugabe mit dem Commentar lesen, dass es meine Arbeiten sind, wie Wislicenus selbst anführt, verbunden wohl mit der Kritik seiner Auffassung, die dieses Zugeständniss erzwang, und dass diese Arbeiten nicht allein vor der Veröffentlichung der Broschüre von Wislice-

[1]) Räuml. Anord. S. 4 u. 5.

[2]) Das. 2. Aufl. S. 79.

nus bekannt waren, sondern in dieser Broschüre mehrfach citirt sind. Zwischen den in den Berichten 19, 1372 und 20, 550 veröffentlichten Mittheilungen habe ich, im Juli 1886, die Arbeit über die dritte Bromcrotonsäure und gleichzeitig eine kurze theoretische Mittheilung an die Redaction derselben Zeitschrift eingesandt, worin ich nachdrücklich auf die Bedeutung, welche die Untersuchung der ungesättigten Säuren für die eventuelle räumliche Bestimmung der Atome in solchen Verbindungen hat, und auf einige Richtungen hinwies, wie man diesem Problem näher treten könnte; wie ich dies viel früher für die Ringschliessung gethan habe.[1]) Beide Arbeiten wurden abgewiesen, und ich habe diese theoretische Arbeit unterdrückt, da es mir, angesichts eines solchen abfälligen Urtheils der Redaction, schien, als ob die Zeit noch nicht gekommen war, wo solche Betrachtungen Beifall finden würden. Ich erkläre dies nicht, um in irgend einer Weise einen Anspruch auf die seitdem gemachte weitere Entwicklung der Stereochemie zu beanspruchen; denn ich bin jetzt, mehr als früher, von dem gänzlichen Fehlen eines realen Bodens für den sogenannten Fortschritt derselben überzeugt.

In meiner Kritik der van't Hoff'schen und Wislicenus'schen Hypothese habe ich schon auf den verderblichen Einfluss, welchen dieselben sicherlich ausüben würden, hingewiesen[2]), ich muss aber gestehen, dass es mir damals nicht

[1]) Ber. 14, (1881) 2110.

[2]) Ich muss mein Bedauern aussprechen, dass meine Bemerkungen zu der ersten Untersuchung von K. Auwers und V. Meyer (Ber. 21, 784) „über die zweite van't Hoff'sche Hypothese" von diesen Forschern in dem Sinne aufgefasst worden ist, dass ich die völlige Selbständigkeit derselben bezweifelt hätte, was mir sicherlich niemals vorschwebte. Ich schrieb (dies. Journ. [2] 38, 35), dass dieselbe eine Frucht sei der „Idee, man könne mittelst der van't Hoff'schen und Wislicenus'schen Hypothese wirklich die Lagerung der Atome im Raum ermitteln", wodurch sicherlich die Selbständigkeit der Arbeit nicht angezweifelt wurde. Dagegen muss ich mich gegen ihre Ansicht verwahren, dass ich mich an irgend eine Constitution des betreffenden Benzildioxims „klammerte". Es wurde nur gezeigt, dass Auwers und Meyer theoretische Schlüsse von der grössten Tragweite ohne hinreichenden Beweis gezogen haben, und es will mir scheinen, dass ich dabei nicht Unrecht hatte.

möglich schien, es werde zu so wilden Speculationen kommen, wie es nun geschehen ist. J. Wislicenus machte wenigstens den Versuch, eine der höchsten Stufen der menschlichen Erkenntniss zu erreichen, indem er die verschiedensten Reactionen seinen Betrachtungen unterwarf; aber die Stereochemie ist nun so ausgeartet, dass man jetzt die räumliche Anordnung und die Bewegungen der Atome aus Versuchen mit vereinzelten Substanzen folgert, ganz abgesehen davon, ob die Hypothesen auf andere Gruppen von Verbindungen, oder selbst auf analoge Derivate sich anwenden lassen oder nicht. Das Merkwürdige dabei ist, dass wenn zwei Chemiker sich derselben Reihe von Verbindungen zuwenden, sie fast immer zu ganz entgegengesetzten Ansichten gelangen. Ein interessantes Beispiel liegt in den Versuchen zur Ermittlung der Configuration der Dimethylbernsteinsäuren vor; es soll auf diesen Gegenstand etwas näher eingegangen werden.

Der Anfang der Hypothese von C. A. Bischoff[1]) über „dynamische Isomerie" ist bezeichnend. Indem er den bekannten Einfluss von Alkyl bei den substituirten Maleïnsäuren auf die Anhydridbildung wieder betont, führt er an, dass ähnliche Unterschiede bei den Alkyllävulinsäuren vorkommen, da Lävulinsäure nach Conrad unzersetzt siedet, oder nach Wolff erst bei sehr langsamer Destillation Wasser abgiebt, und die methylirte Säure nach seinen eignen Angaben sich unzersetzt destilliren lässt, während die Aethyllävulinsäure „beim Destilliren ein Molekül Wasser verliert und in ein Lacton übergeht." Der Grund dieser Erscheinung liegt in dem „Zuwachs der Methylengruppe", wodurch „eine Annäherung der mit Sauerstoff verbundenen Kohlenstoffatome eintritt, als deren Folge die Wasserabspaltung anzusehen ist." Sieht man nun in der Literatur nach, so findet man „dass die Lävulinsäure bei gewöhnlicher Destillation auffallend leicht Zersetzung erleidet"[2]) und bei langsamer Operation die Zersetzung fast vollständig ist, während nach Thörner[3]) die α-Aethyllävulinsäure bei 250°—252° übergeht, indem bei jeder Destillation ein kleiner Theil zerfällt. Man hätte wahrlich die den um-

[1]) Ber. **23**, 621 u. 623.
[2]) Wolff, Ann. Chem. **229**, 249.
[3]) JB. **34**, 760.

gekehrte Folgerung aus diesen Angaben ziehen können. Bischoff kommt zu dem Schluss, dass die leichtere Anhydridbildung von Homologen der Maleïn- und Bernsteinsäure durch die grössere Annäherung, und dadurch veranlasste „Collision" der Carboxylgruppen bedingt ist, und zeigt durch Zeichnungen, dass, wenn zwei Alkyle in „ihren Schwingungen irritirt" werden, eine neue Art stereochemischer Isomerie möglich sei, welche „dynamische Isomerie" genannt wird.

Anschütz[1]) hat darauf die Frage aufgeworfen, warum, wenn die Pyrocinchonsäure nach Bischoff deshalb nicht existiren kann, weil es an Platz für die Hydroxyle fehle, die Salze der Säure erhalten werden können, da Metall oder Alkyl den Platz von Wasserstoff einnehmen müssen; er sucht zu beweisen, dass die leichtere Anhydridbildung eine natürliche Folge der Ersetzung von Wasserstoff durch mehr positive Radicale ist. Als analoges Beispiel wird die Existenz von Chloralhydrat, im Gegensatz zu der Nichtbildung von solchen Verbindungen bei Alkylaldehyden, angeführt. Diese Kritik veranlasste Bischoff[2]), seine Ansichten weiter zu entwickeln, und es wurde auseinandergesetzt, wie der Ersatz von den Wasserstoffen der Carboxyle durch Natrium, nicht allein die damit verbundenen Sauerstoffatome, sondern auch die eingeführten Natriumatome weiter von dem Kohlenstoff entfernen werde. Daher nimmt das Metall nicht denselben Platz wie der ersetzte Wasserstoff ein, und die Natroxyle, sowie auch Aethoxyle haben genügend Platz, ihre Schwingungen fortzusetzen, ohne sich gegenseitig zu „irritiren".

Bischoff scheint übersehen zu haben, dass, angenommen der Sauerstoff sei näher dem Natrium als dem Wasserstoff, die Gruppe ONa doch relativ-positiver als OH ist, und daher nach der gleichen Ueberlegung von negativem CO mehr angezogen sein müsste, als OH.[3]) Anstatt also, dass der Natroxylsauerstoff von Kohlenstoff nothwendiger Weise weiter entfernt

---

[1]) Ann. Chem. 259, 145.

[2]) Ber. 23, 3414.

[3]) Bischoff (Ber. 23, 3416) meint, dass, wenn man im Natriumbicarbonat das Natrium durch Wasserstoff ersetzt, „der Rest CO die so entstandene Hydroxylgruppe stärker anziehen werde, als die vorher vorhandene Gruppe ONa, da die Gegenwirkung des Wasserstoffs schwächer ist, als die des Natriums."

ist, als früher der Hydroxylsauerstoff, kann er näher sein, und jedenfalls müsste weniger Platz für die Schwingungen des Natriums als für die des Wasserstoffs vorhanden sein. Auch ein zweiter Grund, den Bischoff[1]) anführt, scheint mir nicht ganz klar, denn solche Verbindungen wie die Acetale, Alkylidenchloracetate und -diacetate sowie $CH_2\begin{matrix}Cl\\O-CH_3\end{matrix}$ sind beständig. In diesen Verbindungen befinden sich positive und negative Atome und Radicale in ähnlichen Beziehungen wie die Natroxyle und Hydroxyle, und angesichts der Thatsache, dass organische Körper doch existiren, wird man jedenfalls nicht annehmen wollen, dass alles sich abstösst. Indem Bischoff weiter das hypothetische Aethylidenhydrat mit Chloralhydrat von seinem Standpunkt vergleicht, schliesst er, dass Trichlormethin „in Folge seiner »negativen« Natur die Annäherung der Sauerstoffatome nicht so weit bringt" als Methin, da es „die Gegenwirkung des Hydroxylwasserstoffs nicht zu überwinden vermag." Wenn ich diese Erklärung richtig verstehe, so sollte ich meinen, dass der Ersatz von den Acetylenwasserstoffen in der Maleïnsäure durch das positivere Methyl die Folge haben würde, dass die Hydroxylsauerstoffe von den ungesättigten Kohlenstoffen stärker angezogen werden, und daher sollte nach seiner Erklärung die Pyrocinchonsäure beständiger als die Maleïnsäure sein. In Betreff der Angabe, dass „die Gegenwirkung des Wasserstoffs schwächer ist als die des Natriums", scheint es mir als ob dieser Satz nur dann verständlich wäre, wenn Bischoff erklären würde, was er unter „Gegenwirkung" versteht, denn fast allgemein nimmt man an, dass ein negatives Radical oder Atom desto stärker ein positives Atom anzieht, je positiver letzteres ist, und das Gleiche hat auch Bischoff gethan, als er annahm, dass dem Natrium eine grössere Anziehung als Wasserstoff zu Sauerstoff zukomme. Wenn dem Natrium eine solche „Gegenwirkung" zu COO zukommen sollte, so muss man sich doch über die auffallende Beständigkeit von Natriumcarbonat und -oxalat wundern.

Obwohl solche Betrachtungen jedenfalls bei unseren jetzigen Kenntnissen etwas misslich sind, so will es mir

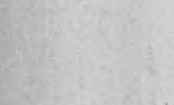
[1]) Ber. 23, 3418.

scheinen, als ob folgende Annahmen zutreffender sind als die von Bischoff, da er nur die Anziehung von Sauerstoff durch Natrium in Betracht zog, während offenbar die Wirkung eine gegenseitige ist. Es wird Natrium mehr als Wasserstoff von Sauerstoff angezogen, und die relativen Entfernungen der Elemente des Hydroxyls und Natroxyls muss eine Resultirende beider gegenseitiger Wirkungen sein. Hiernach sollte also Sauerstoff von Kohlenstoff entfernt, dagegen Natrium mehr als Wasserstoff von Sauerstoff angezogen werden, wodurch eine Annäherung zu Kohlenstoff erfolgt, was der Erklärung von Bischoff gerade entgegengesetzt ist. Weiter ist der Natroxylsauerstoff relativ-positiver als der Hydroxylsauerstoff, und zwischen diesem Element und Kohlenstoff müssen resultirende Entfernungen sich einstellen, wobei der Natroxylsauerstoff, mehr von dem Kohlenstoff angezogen werden sollte, als der mit Wasserstoff verbundene Sauerstoff. Aber es sind Thatsachen bekannt, welche jedenfalls die Unrichtigkeit der Bischoff'schen Erklärung beweisen. Ebenso wie die Einführung von Alkyl an die Stelle von Wasserstoff in Maleïn- und Citraconsäure die Anhydridbildung befördert, wirkt der Ersatz des Wasserstoffs durch Chlor und Brom, da Dibrommaleïnsäure bei gewöhnlicher Temperatur theilweise in ihr Anhydrid übergeht, und Chlor- und Bromcitraconsäure gar nicht beständig sind, sondern sogleich bei ihrer Isolirung in Anhydrid und Wasser zerfallen. Wir haben hier Beispiele, dass die positiven Alkyle dieselbe Wirkung veranlassen, wie die negativen Halogene, was mit der Bischoff'schen Erklärung der Beständigkeit des Chloralhydrats nicht vereinbar ist.[1]) Anschütz benutzte seine Erklärung, um die Roser'sche Maleïnsäureconstitution zu bestätigen; es ist mir nicht verständlich, warum er zum Chloralhydrat als Beweismittel sich wandte, da wirklich vergleichbare Fälle in den eben angeführten Beispielen der Brom- und Chlorsäuren vorliegen, die aber gerade unbeständig sind,

[1]) Bischoff (Ber. 23, 3420) weist auf die Unbeständigkeit der Dibrommaleïnsäure hin, begnügt sich aber mit dem unverständlichen Satz: „Warum aber der Ersatz von Wasserstoff durch Methyl oder Brom in demselben Sinn wirkt wie die Wegnahme von HH, das kann wohl in überzeugender Weise erst aufgeklärt werden, wenn die Wirkung ähnlicher Gruppen erforscht sein wird."

woraus mit der grössten Sicherheit hervorgeht, dass seine Erklärung nicht richtig sein kann.

Vor einigen Jahren habe ich[1]) gezeigt, dass Natriummalonsäureäther sich sehr leicht addirt zu ungesättigten $\alpha\beta$-Säureäthern, sowie gefunden, dass die gleiche Verbindung aus $\alpha\beta$-Dibrompropionsäureäther, wie aus α-Bromacrylsäureäther, durch Einwirkung von dem Natriumkörper entsteht, und dabei darauf aufmerksam gemacht, „dass man bei Reactionen, wo die Bildung eines intermediären ungesättigten Produktes denkbar ist, nicht das Endresultat der Reaction im Licht einer vorgefassten Meinung beurtheilen darf.“[2]) Gerade der Fall passirte beim Studium der Reaction von α-Bromisobuttersäureäther auf Natriumalkylmalonsäureäther, und eine Zeit lang vermuthete Bischoff, „dynamische“ Isomerien gefunden zu haben, aber später[3]) zeigte es sich, dass die Verbindungen Glutarsäurederivate sind, indem, neben der normalen Reaction, das Natriumderivat Bromwasserstoff aus dem Aether entzog, unter Bildung von Methacrylsäureäther, zu welchem sich nun unzersetztes Natriumderivat addirte. Damit verschwanden die „dynamischen“ Isomerien, aber Bischoff bestand noch auf seiner Hypothese, um Anhydridbildung u. s. w. zu erklären, sowie die Nichtexistenz von Verbindungen, deren Bildung durch „Collision“ verhindert wird. So wird z. B. deducirt, „dass Körper vom Typus



Halogene nicht zu addiren vermögen“[4]), da „für die Halogene kein „Platz“ mehr vorhanden ist.“[5]) Es wird nun, zum Beweis dieser Ansicht, die Beständigkeit des Pyrocinchonanhydrids und des Dicarbintetracarbonsäureäthers gegen Halogene angeführt. Als Bischoff dies mittheilte, hatten schon Demuth und Meyer[6]) gezeigt, dass der letzte Aether Brom addiren kann; v. Baeyer[7]), dass dieses Halogen und Pyrocinchonsäuremethyläther sich vereinigen können, und, als letztes Stück dieser Prognose, ist in dieser Arbeit bewiesen

[1]) Dies. Journ. [2] 35, 349. [2]) Das. S. 356.
[3]) Bischoff, Ber. 23, 1464; Auwers u. Jackson, das. S. 1599.
[4]) Das. 24, 2024.
[5]) Jahrbuch d. Chem. 1, 176.
[6]) Ber. 21, 270.
[7]) Ann. Chem. 258, 162.

worden, mit welcher Leichtigkeit Chlor und Pyrocinchonsäureanhydrid sich verbinden, um das Anhydrid einer seit Jahren bekannten Säure[1]) zu bilden, deren Constitution, sowie Beziehung zu Pyrocinchonsäure, ebenfalls bekannt waren, und doch sollten diese Verbindungen nach der „dynamischen" Hypothese gar nicht existiren können.

Herr Bischoff versucht unter Anwendung der „dynamischen" Hypothese auf eine umständliche und schwer verständliche Weise Thatsachen zu erklären, die man jetzt, ohne eine neue Hypothese aufzustellen, besser verstehen kann; ich gehe indessen nicht weiter auf diesen Gegenstand ein, denn ich glaube, wenn dieser Chemiker versuchen wollte seine Annahmen, um nur bei einer Klasse von Verbindungen zu bleiben, systematisch auf die bekannten Reactionen der Fettsäuren anzuwenden, er sich von der Unhaltbarkeit derselben überzeugen würde.

Nach Wislicenus wird Carboxyl von Carboxyl, sowie Methyl von Methyl abgestossen, dagegen Methyl stärker als Wasserstoff von Carboxyl angezogen, während Bischoff[2]) aus seinen Versuchen schliesst, dass Methyl von Methyl nur „unbedeutend abgestossen", aber Carboxyl von Methyl abgestossen wird, und kürzlich hat v. Baeyer[3]) die theoretischen Resultate seiner Untersuchungen über die Hydrophtalsäuren auf die alloisomeren Dimethylbernsteinsäuren angewandt, und ist dabei zu dem Schluss gekommen, dass Methyl von Methyl stark angezogen wird, so dass dieselben in „correspondirender" Stellung die bevorzugte Configuration bedingen. Es sind nach letzterer Ansicht die Methyle in beiden Dimethylbernsteinsäuren in „correspondirender" Stellung, während in der „inactiven" (Anti)-Säure die Carboxyle, in der „activen" (Para)-Säure Carboxyl und Wasserstoff correspondiren. Daraus wird geschlossen, „dass die inactive Form viel leichter ein Anhydrid bilden kann als die active".[4]) v. Baeyer sucht nachzuweisen, dass „nach Wislicenus" das „inactive" Anhydrid weniger beständiger sein müsse, als das „active"[5]) und, weil alle Analogien darauf

[1]) Otto u. Beckurts, Ber. **10**, 1503; **18**, S. 825 u. 849; Otto u. Holst, dies. Journ. [2] **41**, 460.

[2]) Ber. **24**, 1088.

[3]) Ann. Chem. **258**, 180. [4]) Das. S. 185. [5]) Das. S. 184.

hindeuten, dass das „inactive“ beständigere Anhydrid mit der maleïnoiden Form identisch ist, so stimmt dieses Verhalten nicht mit den Wislicenus'schen Configurationen. Da die „active“ Säure nicht zerlegt worden ist, so benutzt v. Baeyer „Leichtigkeit der Anhydridbildung, Beständigkeit des Anhydrids (beim Schmelzen Beständigkeit oder Unbeständigkeit beim Erkitzen mit Salzsäure“[1]) als Wegweiser zur Ermittelung der bevorzugten Configuration. Es wird angegeben, dass der hohe Schmelzpunkt des „activen“ Hexahydrophtalsäureanhydrids im Vergleich zu dem der „inactiven“ Verbindung „nur eine Folge der traubensäureartigen Natur“[2]) der ersten Verbindung „sein kann“, und gleichzeitig versichert, dass das gleiche Verhalten „natürlich auch für die Dimethylbernsteinsäure gelten“ kann. Indessen findet man, dass das Anhydrid der „traubensäureartigen“ Dimethylbernsteinsäure nahezu 50° niedriger schmilzt, als das alloisomerische „maleïnoide“ Anhydrid, was gerade nicht für die Sicherheit derartiger Betrachtungen spricht. v. Baeyer folgert weiter, dass „die inactive Form viel leichter ein Anhydrid bilden kann als die active“, trotzdem dass Otto und Rössing[3]) angegeben haben, es könne die bei 120° schmelzende (sogenannte „inactive“) Säure 2 Stunden auf 180° ohne Wasserabgabe erhitzt werden, und Bischoff und Voigt[4]), dass diese Säure beim Erhitzen auf 200° unter Anhydridbildung zerfällt, während die bei 194° schmelzende („active“) Säure bei 180°—196° derselben Zersetzung unterliegt.[5]) Nach diesen Angaben scheinen die betreffenden Verhältnisse gerade umgekehrt zu liegen, wie sie die Configurationen von v. Baeyer verlangen. Der Beweis von v. Baeyer hängt weiter von der Annahme ab, dass die Ueberführung der Maleïnsäure durch Salzsäure in Fumarsäure, und das Verhalten der letzten Verbindung, beim genügenden Erhitzen in Maleïnsäureanhydrid überzugehen, bei den Dimethylbernsteinsäuren, mit entsprechenden Stellungen von Carboxylen und Wasserstoffatomen, sich wieder vorfinden müssen. Die erste dieser Annahmen steht im Widerspruch mit unseren

---

[1]) Ann. Chem. 258, 182. [2]) Das. S. 182.

[3]) Ber. 20, 2742. [4]) Das. 23, 641.

[5]) Ueberhaupt ist die Annahme, dass die Dimethylbernsteinsäuren in derselben Beziehung zu einander stehen, wie die activen und inactiven Weinsäuren, unberechtigt, wie aus dem Verhalten der ersten Säuren hervorgeht.

Kenntnissen über das Verhalten alloisomerer Körper in anderen Säurereihen, wie z. B. die flüssige Crotonsäure beim Erhitzen zum Theil in feste Säure übergeht, während die Chlor- und Bromadditionsprodukte der festen Crotonsäure, beim Erhitzen allein im ersten Fall, oder mit Bromwasserstoff im zweiten, in entsprechende Additionsderivate der flüssigen Crotonsäure zum Theil verwandelt werden. Es sind also bei den gesättigten Halogensäuren gerade die Derivate der festen Säure, die zum Theil in die der flüssigen Crotonsäure verwandelt werden; und, dass die Vergleichung der Dimethylbernsteinsäuren mit Maleïn- und Fumarsäure überhaupt nicht statthaft ist, ersieht man wieder aus dem Verestern der ersten Säuren mittelst Salzsäure, da die „active" (fumaroide) theilweise in „inactive" (maleïnoide) Säure übergeht.[1])

v. Baeyer erklärt die angenommene grosse Anziehung der Methyle unter Hinweis auf die „Festigkeit der Bindung der beiden Methylgruppen im Aethan", die „viel grösser ist als die zwischen Methyl und Carboxyl in der Essigsäure"[2]) und macht die weitere Annahme, dass die „Fernewirkung" eine der directen Bindung ähnliche chemische Kraft sei. Was die letzte Annahme betrifft, so will es mir scheinen, dass sie doch ziemlich identisch mit der Vorstellung von Wislicenus ist, der die, auch nicht ganz neue, Voraussetzung machte, dass die nicht direct gebundenen Atome sich „chemisch anziehen — auf einander wirken"[3]), und es scheint mir auch, als ob der Sinn der ersten Annahme ganz davon abhängt, was man unter „Festigkeit" verstehen will. Man kann sehr wohl annehmen, dass die Bindungen der Atome im Jodwasserstoff nicht die Festigkeit, im Sinn der Beständigkeit in der Hitze, haben, wie Wasserstoffatome und Jodatome in deren eigenen Molekülen, und doch wird angenommen, dass Jod und Wasserstoff eine grössere chemische Verwandtschaft zu einander haben, als Wasserstoff zu Wasserstoff oder Jod zu Jod. Man steht hier vor dem alten Räthsel, warum gleichartigen Atomen solche Verwandtschaften zu einander zukommen, und der Schlüssel wird wohl einstens in der Erkenntnis der Natur der Kraft gefunden, die man jetzt chemische

[1]) Zelinsky u. Krapivin, Ber. 22, 649.
[2]) Ann. Chem. 258, 185.
[3]) Räuml. Anord. S. 14.

Verwandtschaft nennt. Die Kohlenstoffe des Aethans besitzen, im obigen Sinne, auch diese grosse Beständigkeit; und obwohl die Verwandtschaft von Kohlenstoff zu Kohlenstoff vermindert wird, wenn der Wasserstoff durch Sauerstoff oder sauerstoffhaltige Radicale ersetzt wird, so scheint es mir doch etwas anders, als deshalb anzunehmen, dass die gesammte chemische Verwandtschaft der Kohlenstoffatome und Wasserstoffatome im Aethan zu einander grösser sei, als die der Kohlenstoff-, Sauerstoff- und Wasserstoffatome der Essigsäure.

Die Zeit ist wohl gekommen, gegen die Ableitung von allgemeinen Principien einer atomistischen Mechanik aus vereinzelten Thatsachen zu protestiren, und daran zu erinnern, dass sämmtliche chemische Reactionen sicherlich allgemeinen Gesetze sich unterwerfen müssen.

9. Die van't Hoff'sche Hypothese in ihrer Anwendung auf die gegenseitigen Beziehungen gesättigter und ungesättigter Fettsäuren.

Seit den Untersuchungen von J. Wislicenus ist der zweite Hauptsatz der van't Hoff'schen Lehren als eine der wichtigen Stützen dieser Hypothese angesehen worden; und doch ist diese Annahme gerade die schwächste Seite jener Ansichten, und derjenige Theil, wo Thatsachen und Theorie am meisten auseinandergehen.

Nach der Kritik von Lossen[1]) ist allgemein zugegeben, dass die van't Hoff'sche Annahme, wonach das Kohlenstoffatom als ein materieller Punkt aufgefasst wird, nicht aufrecht zu halten sei, und Wislicenus[2]) suchte diese Schwierigkeit dadurch zu vermeiden, indem er annahm, dass dasselbe einem regulären Tetraëder vielleicht ähnlich sei, und „die Ursachen jener Wirkungen, welche in den »Affinitätseinheiten« zur thatsächlichen Erscheinung kommen, sich in den Ecken dieses tetraëdrischen Gebildes concentriren.“[3]) Es erscheint mir jedoch, als ob die Tetraëdergestalt eigentlich nur eine Zufälligkeit wäre, denn es ist doch unmöglich, dass die räumliche Form der Atome von der Werthigkeit derselben abhängen solle, weil in diesem Falle ein einwerthiges Atom nur als eine

[1]) Ber. 20, 3306. [2]) Das. 21, 581. [3]) Das. S. 584.

Linie zu betrachten wäre, und einem zweiwerthigen Atome keine körperliche Gestalt zukommen würde. Ungleich wissenschaftlicher ist ein Theil der Speculationen von Wunderlich, aber auch in dieser, wie in jeder anderen bis jetzt vorgeschlagenen, „stereochemischen“ Hypothese, wird angenommen, dass die sogenannte doppelte und dreifache Bindung in ihrer Natur mit der einfachen Bindung vergleichbar ist, und, im Gegensatz zu den freien Umdrehungen der Kohlenstoffradicale bei Aethanderivaten, dieselbe bei Aethylen- und Acetylenderivaten aufgehoben sei. Letztere Annahmen sind allerdings so innig mit den jetzigen räumlichen Vorstellungen verbunden, dass man ohne dieselben nicht die Existenz der bekannten Isomerien bei Aethylenderivaten erklären könnte.

Die Idee von der Gleichheit oder Aehnlichkeit zweifacher und einfacher Bindung ist ein Dogma der Strukturtheorie und trotzdem, dass man wohl in der Literatur das Zugeständniss findet, dass sie nur eine Annahme sei, wird dieselbe gerade durch die van't Hoff'sche Hypothese, indem dadurch die Idee eine greifbare Form erhielt, jetzt mehr als früher als etwas wirklich Bewiesenes angesehen. Die Ansichten über die Unmöglichkeit des Auftretens eines ungesättigten Atoms in organischen Molekülen, hat man durch einige Untersuchungen beweisen wollen, aber es ist jetzt leicht einzusehen, dass die betreffenden Versuche ganz beweislos waren. So hat man z. B. die Nichtexistenz des Methylens aus der Bildung von Aethylen aus Methylenjodid gefolgert, aber man weiss nun, dass die zwei Jodatome ungleich reactionsfähig sind, so dass eine Entziehung von beiden Atomen auf einmal nicht erfolgt; es bildet sich daher zuerst Aethylenjodid, das bekanntlich leicht durch Metalle zu Aethylen zersetzt wird. Es scheint mir ganz nutzlos, die eine oder die andere Speculation über die Natur der zweifachen Bindung zu adoptiren, denn unsere eigentlichen Kenntnisse über diese Frage sind so gut wie Null; aber eine Thatsache geht aus dem ganzen Verhalten ungesättigter Verbindungen klar hervor, dass die doppelte Bindung in ihrem Wesen zu verschieden von der einfachen sein muss, um überhaupt damit vergleichbar zu sein.

Die Ansicht, dass ein principieller Unterschied zwischen Aethan- und Aethylenderivaten in Betreff der Drehung und

Nichtdrehung der Kohlenstoffradicale vorhanden sei, steht jedenfalls in einer Beziehung zu den Structuransichten über doppelte Bindungen, aber es geht aus den verschiedensten Beobachtungen hervor, dass diese Idee eben so wenig richtig sein kann, wie jene Annahme. Die Bildung eines Gemisches von Dibrommaleïn- und Dibromfumarsäure aus Acetylendicarbonsäure, das gleichzeitige Entstehen von zwei Dibromzimmtsäuren aus Phenylpropiolsäure und Brom, sowie von zwei Tolandibromiden aus Tolan und Brom[1]) sind Thatsachen, die mit den nicht frei beweglichen ungesättigten Kohlenstoffradicalen im Widerspruch stehen. Allerdings hat van't Hoff[2]) eine Auffassung von der Natur des Additionsvorganges geäussert, wonach vor einer Addition eine gänzliche Trennung der ungesättigten Kohlenstoffradicale, und noch dazu eine Drehung derselben in der Richtung der allo-isomerischen Umwandlung stattfinde, und es wäre vielleicht auf sehr gezwungene Weise möglich, so eine Vorstellung von diesen Reactionen zu bekommen. Aber es will mir scheinen, als ob diese Annahme durchaus unhaltbar sei. Wenn eine solche Lostrennung der Kohlenstoffradicale wirklich stattfände, so ist kein Grund vorhanden, warum man bei Anwesenheit von überschüssigem Halogen nicht die Spaltung in zwei Bromverbindungen von niedrigem Kohlenstoffgehalt erwarten sollte. Van't Hoff hebt gerade diese Auffassung gelegentlich der Ueberführung von Maleïn- und Fumarsäure mittelst einer Spur von Brom, hervor; ich meine also, wenn diese Erklärung richtig wäre, so müsste auch Dibromessigsäure bei der Einwirkung von überschüssigem Brom auf Maleïnsäure entstehen. Jedenfalls wäre die Bildung von Dibromfumar- und -maleïnsäure nach dieser Annahme nur dann durchzuführen, wenn das Halogen nicht in „plansymmetrischer" Stellung sich addirte, und in

---

[1]) Diese Reactionen zeigen, dass zwei alloisomerische Additionsprodukte direct entstehen können aus Verbindungen, von denen kein Alloisomeres existirt. Obwohl ich es wohl für möglich halte, dass die Fittig'sche Ansicht, wonach der Addition von Halogen zu flüssiger Crotonsäure eine Umwandlung derselben in feste Säure vorangehe, eine gewisse Rolle spielen könne, so bin ich doch der Meinung, dass diese Reactionen in ihrem Wesen analog den eben erwähnten sind.

[2]) Dix années S. 90.

einem solchen Falle ist kein Grund vorhanden, warum nicht eine zweifache Addition stattfinden sollte.

Derselbe Schluss, in Betreff des zweiten van't Hoff'schen Hauptsatzes, ergiebt sich aus der Bildung von Acetylendicarbonsäureäther aus Dibromfumarsäureäther, denn nach jener Hypothese ist die Bildung von dem ersten Aether nur verständlich, wenn die Carbäthoxyle in „plansymmetrischer" Stellung sind, und jene Stellung kann nur auf einfache Weise durch Rotation der ungesättigten Kohlenstoffradicale geschehen, wodurch aber die „stereochemische" Verschiedenheit von dem Dibrommaleïnsäureäther aufgehoben wird. Noch unverständlicher ist die glatte Bildung von Fumarsäureäther aus Allodibrombernsteinsäureäther, welche Reaction der „stereochemischen" Erklärung geradezu widerspricht.

Es will mir scheinen, als ob die theoretische Chemie durch Annahme der van't Hoff'schen „stereochemischen" Vorstellungen über Valenz, wodurch der grünndliche Unterschied zwischen einfacher und sogenannter doppelter Bindung keinen Ausdruck findet, einen sehr bedeutenden Rückschritt machen würde; und ich bin ganz der Meinung Lossen's, dass ein tieferer Einblick in die Natur der Atomvalenzen jeder wahren Vorstellung über die räumliche Lagerung der Atome vorhergehen müsse.

Eine richtige Vorstellung über die räumlichen Verhältnisse der Atome im Moleküle müsste auch in einfacher Weise die bekannten Reactionen betreffs der gegenseitigen Beziehungen gesättigter und ungesättigter Körper erklären können, aber die van't Hoff'sche Hypothese, oder irgend eine bisher vorgeschlagene Aenderung derselben, kann unmöglich diesen Anspruch erfüllen, denn sie steht im directen Widerspruch mit einer grossen Anzahl festgestellter Thatsachen.

Bonchurch, Isle of Wight, Juli 1892.

Die schweflige Säure im Weine und deren Bestimmung;

von

Maximilian Ripper.

(Mittheilungen aus Schmitt's Laboratorium, [Untersuchungs-Amt, chemische Versuchsstation und hygiënisches Institut] zu Wiesbaden.)

Zur Zeit dürfte wohl allgemein die Bestimmung der schwefligen Säure im Weine nach der von Haas[1]) empfohlenen Destillationsmethode, Ueberführung der schwefligen Säure durch Destillation in eine wässrige Jod-, Chlor- oder Bromlösung und Bestimmung der gebildeten Schwefelsäure als schwefelsaurer Baryt, ausgeführt werden. So gute Resultate die Methode unter Berücksichtigung einiger Vorsichtsmassregeln liefert, so wenig ist man im Stande, mit derselben eine grössere Reihe von Bestimmungen gleichzeitig vorzunehmen. Da nun gerade die allgemeine Aufmerksamkeit der Oenologen auf den Gehalt der Weine an schwefliger Säure gerichtet ist und zur Aufstellung von Grenzzahlen eine Bestimmung der SO_2 in einer möglichst grossen Anzahl der verschiedensten Weine nothwendig erscheint, so wurde ich von meinem Chef Hrn. Hofrath Dr. Schmitt veranlasst, vor allem eine expeditivere Methode zur Bestimmung der schwefligen Säure im Weine auszuarbeiten.

Zur Erreichung dieses Zweckes erschien es mir in erster Linie wünschenswerth, die zeitraubende Bestimmung der schwefligen Säure als schwefelsauren Baryt zu vermeiden. Nun gestattet bekanntlich die Jodtitration der schwefligen Säure eine äusserst genaue und schnelle Bestimmung derselben.

Ich versuchte daher zuerst, die schweflige Säure einerseits durch Ausschütteln mit verschiedenen Lösungsmitteln, andererseits durch Destillation von den übrigen Weinbestandtheilen zu trennen und nun mit Jod die Menge der schwefligen Säure zu ermitteln.

---

[1]) Haas, Mittheilungen aus der k. k. önolog. Versuchsstation zu Klosterneuburg, Heft IV.

I. Versuche, die schweflige Säure durch Ausschütteln mit Aether, Chloroform etc. zu isoliren.

Meine erste Versuchsreihe bezweckte, dem Weine die in ihm enthaltene schweflige Säure durch Ausschütteln mit eventuell besseren Lösungsmitteln zu entziehen und dann durch Titration mit einer Jodlösuug von bekanntem Gehalte zu bestimmen.

Zu diesem Zwecke wurde eine wässrige Schwefligsäure-Lösung der Reihe nach mit Aether, Petroläther, Chloroform und einem Gemisch aus gleichen Theilen Aether und Petroläther in einer mit Kohlensäure gefüllten und graduirten Röhre ausgeschüttelt, das Volumen der Aether-, resp. Chloroformschicht abgelesen, ein gemessener Theil davon in einen mit Kohlensäure gefüllten Kolben gebracht, mit ausgekochtem Wasser versetzt und mit einer $^1/_{50}$ Normal-Jodlösung titrirt.

Sowohl der Aether, als Petroläther wurden vorher mit einer alkalischen Lösung von Pyrogallussäure behandelt, um den gelösten Sauerstoff zu absorbiren und etwa vorhandene geringe Mengen von Wasserstoffsuperoxyd zu zerstören.

Wie aus den folgenden Belegen zu ersehen ist, war es nicht möglich, durch obengenannte Lösungsmittel eine vollständige Ausschüttlung der schwefligen Säure zu erreichen, indem

Aether nur $^2/_3$,
Chloroform etwa $^1/_3$,
Petroläther geringe Mengen,
Aether-Petroläther $^1/_3$

der Gesammtmenge SO_2 aufnahm.

Ausschüttlung mit Aether.

Nr.	Angewandte Menge SO_2	Direct titrirt verbraucht $^1/_{50}$ N.-Jodlös.	Gesammtätherschicht verbraucht $^1/_{50}$ N.-Jodlös.	Differenz mit der directen Titration
1.	30 Ccm. wäss. Lös.	24,7 Ccm.	16,2 Ccm.	8,5 Ccm.
2.	30 „ „ „	24,0 „	13,7 „	10,3 „
3.	30 „ „ „	24,0 „	13,4 „	10,6 „
4.	30 „ „ „	24,0 „	15,0 „	9,0 „

Ausschüttlung mit Chloroform.

Nr.	Angewandte Menge SO_2	Direct titrirt verbraucht $^1/_{50}$ N.-Jodlös.	Gesammt-chloroform-schicht verbr. $^1/_{50}$ N.-Jodlös.	Differenz mit der directen Titration
5.	30 Ccm. wäss. Lös.	23,8 Ccm.	7,4 Ccm.	16,4 Ccm.
6.	30 „ „ „	23,7 „	8,0 „	15,7 „
7.	30 „ „ „	23,7 „	8,2 „	15,5 „

Ausschüttlung mit Aether-Petroläther.

Nr.	Angewandte Menge SO_2	Direct titrirt verbraucht $^1/_{50}$ N.-Jodlös.	Gesammt-ätherschicht verbraucht $^1/_{50}$ N.-Jodlös.	Differenz mit der directen Titration
8.	30 Ccm. wäss. Lös.	25,0 Ccm.	9,0 Ccm.	16,0 Ccm.
9.	30 „ „ „	25,0 „	9,8 „	15,2 „
10.	30 „ „ „	24,9 „	9,2 „	15,7 „

II. Versuche, die schweflige Säure durch Destillation zu isoliren.

Die negativen Ergebnisse der ersten Versuchsreihe veranlassten mich, auf eine bereits früher von Wartha angegebene Methode zur quantitativen Bestimmung der schwefligen Säure im Weine zurückzugreifen. — Wartha's Vorschlag[1]) ging dahin, zur Isolirung der schwefligen Säure den Wein zu destilliren, das Destillat in einer gemessenen Menge Jodlösung von bestimmtem Gehalt aufzufangen und die Menge schwefliger Säure aus der zur Oxydation verbrauchten Jodmenge zu bestimmen.

Diese Methode ist jedoch nach Haas[2]) unbrauchbar, „weil das Jod nicht nur zur Oxydation der schwefligen Säure, sondern zum Theil auch zur Oxydation anderer Bestandtheile des Destillats verwendet wird.“ Nach meinen Versuchen sind die von Haas nach dieser Methode gefundenen ungünstigen Resultate nicht nur auf im Destillat eventuell vorhandene jodverbrauchende flüchtige Bestandtheile des Weines zurückzuführen, sondern hauptsächlich auf zwei andere Fehlerquellen. Erstens findet

[1]) Ber. 13, 660. [2]) Das. 15, 154.

bei Nichtanwendung eines indifferenten Gasstromes bereits während des Destillirens eine theilweise, mehr oder weniger weitgehende Oxydation der SO_2 statt, wodurch wechselnde Mengen der schwefligen Säure sich der Bestimmung mit Jod entziehen. Zweitens erscheint eine Veränderung des Jodwerthes der vorgelegten Flüssigkeit durch Verdampfen von Jod während der Destillation keineswegs ausgeschlossen. — Diese Fehlerquellen machen allerdings die Wartha'sche Methode, wie auch Haas schon angegeben, in ihrer ursprünglichen Form völlig unbrauchbar. Wohl aber lässt sich der dieser Methode zu Grunde liegende Gedanke, die schweflige Säure im Destillat jodometrisch zu messen, sehr gut verwerten durch eine wesentliche Modifikation in ihrer Ausführung.

Um das eventuelle Uebergehen flüchtiger jodverbrauchender Bestandtheile des Weines in das Destillat und ferner eine theilweise Oxydatiou der schwefligen Säure während des Destillirens zu vermeiden, destillire ich den Wein im Wasserstoffstrom bei einer Temperatur von höchstens 80°. Das Destillat fange ich nicht in gemessener Jodlösung auf, sondern in verdünnter Kalilauge; nach beendeter Destillation wird im Destillat durch Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure die schweflige Säure in Freiheit gesetzt und mit Jod titrirt.

Auf solche Art ausgeführte Bestimmungen ergaben stets Resultate, welche sowohl untereinander, als auch mit den nach der Haas'schen Methode gewonnenen Zahlen vollkommen übereinstimmten.

Zur Ausführung der Bestimmung will ich Folgendes bemerken:

50 Ccm. Wein werden in einen mit Wasserstoff gefüllten Destillationsapparat gebracht und mit 5 Ccm. Schwefelsäure (1:3) versetzt; hierauf wird im Glycerinbad bei 80°—85° $^3/_4$ Stunden lang ein Wasserstoffstrom durchgeleitet. Die entweichende schweflige Säure wird in ein vorgelegtes Kölbchen mit 20 Ccm. Normal-KOH geleitet, das Destillat mit 10 Ccm. Schwefelsäure (1:3) versetzt und mit $^1/_{50}$ Normal-Jodlösung tritrirt. Als Indicator dient Stärkelösung.[1])

[1]) Sollte sich das vorgelegte Kölbchen zu stark erwärmen, so ist es für die Titration nothwendig, dasselbe zu kühlen.

Der Apparat, in welchem die Destillation vorgenommen wird, besteht aus einem ca. 250—300 Ccm. fassenden Kochkölbchen, welches so an einem Stativ befestigt ist, dass es bis zum Halse in ein Glycerinbad eintaucht. Die Oeffnung des Kölbchens wird mit einem doppelt durchbohrten Korke verschlossen. Durch die eine Bohrung führt bis auf den Boden des Kölbchens ein knieförmig gebogenes Glasrohr, welches in Verbindung mit einem Wasserstoffentwicklungsapparat steht. Durch die zweite Bohrung geht ein doppelt gebogenes Glasrohr, welches die Destillationsprodukte in das vorgelegte Kölbchen von etwa 100 Ccm. Inhalt leitet; es ist jedoch wesentlich, dass das Glasrohr in die vorgelegte Kalilauge eintaucht, weil sonst die Absorption der SO_2 eine unvollkommene ist. Das zum Austreiben der schwefligen Säure verwandte Wasserstoffgas muss selbstverständlich von Schwefelwasserstoff befreit werden.

Bei der Ausführung einer Bestimmung wird nun zuerst das vorzulegende Kölbchen mit 20 Ccm. einer Kalilauge von der Stärke einer Normallösung beschickt, mit dem anderen Kölbchen verbunden und die Luft in dem Apparate durch Einleiten eines Wasserstoffstromes verdrängt. Dieses ist, wenn man die oben erwähnten Grössenverhältnisse beibehält, in 10 bis 15 Minuten in genügender Weise erreicht. Nun lüftet man den Kork des Kölbchens etwas, wobei der Wasserstoffstrom nicht unterbrochen werden darf, und lässt mittels einer Pipette 50 Ccm. des zu untersuchenden Weines und 5 Ccm. Schwefelsäure (1:3) einfliessen. Hierauf schliesst man das Kölbchen wieder und setzt es in das auf 80° vorgewärmte Glycerinbad ein. Nachdem man $^3/_4$ Stunden lang bei obiger Temperatur einen nicht allzu schnellen Wasserstoffstrom eingeleitet hat, etwa in der Stärke, dass in der Vorlage 3 Blasen in 2 Secunden aufsteigen, entfernt man das mit Kalilauge beschickte Kölbchen, spritzt das einmündende Glasrohr mit ausgekochtem Wasser in dasselbe ab, versetzt mit 10 Ccm. Schwefelsäure (1:3) und titrirt nun die so freigewordene schweflige Säure mit einer gestellten Jodlösung. Am zweckmässigsten verwendete ich hierzu eine $^1/_{50}$ Normal-Jodlösung, wovon 1 Ccm. = 0,000638 Grm. SO_2 entspricht.

Bei der Prüfung der Richtigkeit und Genauigkeit dieser

meiner Destillationsmethode waren folgende Punkte ins Auge zu fassen:

a) Die Jodtitration in schwefelsaurer Lösung.

b) Der Einfluss des sauren schwefelsauren Kalis auf die Titration.

c) Die Bestimmung des Gehaltes einer reinen Lösung von SO_2.

d) Der Einfluss von etwa vorhandenen flüchtigen und oxydablen Körpern im Weine.

e) Die Uebereinstimmung der nach meiner Destillationsmethode erhaltenen Resultate mit denjenigen nach der Haas'schen Methode.

a) Die Jodtitration in schwefelsaurer Lösung.

Bekanntlich ist die Umsetzung von freiem Jod mit schwefliger Säure abhängig sowohl von der Dauer der Einwirkung, als auch namentlich von der Concentration und der Menge der angewandten Lösungen.

In sehr verdünnter Lösung erfolgt die Umsetzung im Sinne der Gleichung:

$$SO_2 + 2J + 2H_2O = 2HJ + H_2SO_4.$$

In concentrirteren Lösungen wird zunächst ebenfalls Schwefelsäure und Jodwasserstoff gebildet; ein Theil des letzteren erleidet jedoch bei einem gewissen Gehalte der Lösung an gebildeter Schwefelsäure eine Zersetzung, indem freies Jod zurückgebildet wird, entsprechend der Gleichung:

$$2HJ + H_2SO_4 = SO_2 + 2J + 2H_2O.$$

Versetzt man z. B. eine chemisch reine Jodkaliumlösung, der einige Tropfen Stärkelösung zugefügt sind, mit einigen Cubikcentimetern concentrirter Schwefelsäure, so tritt nach kurzer Zeit schon Blaufärbung der Lösung ein. Diese Blaufärbung wird beim Stehen immer tiefer, und nach C. Meineke giebt jedes absolut chemisch reine Jodkalium diese Reaction.

Da diese Umsetzung aber in sehr verdünnter Lösung erst nach einiger Zeit entsteht, so schien es nicht unmöglich, in schwefelsaurer Lösung doch gute Resultate bei der Jodtitration zu erhalten. Dies wurde auch vollauf durch nachfolgenden Versuch bestätigt.

Zu dieser, wie zu den sämmtlichen folgenden Titrationen

wurde eine ca. $^1/_{50}$ N.-Jodlösung, die durch Verdünnen einer $^1/_{10}$ N.-Jodlösung hergestellt wurde, in Anwendung gebracht, ferner eine Lösung von Natriumhyposulfit, welche ca. 4,9 Grm. $Na_2S_2O_3 + 5$ aqu. im Liter enthielt und endlich eine Stärkelösung, erhalten durch Auflösen von ungefähr 5 Grm. Trommsdorff's wasserlöslicher Stärke in 1 Lit. Wasser. Bei jeder Titration wurden $2^1/_2$ Ccm. der letzteren angewandt. Als Endpunkt der Titration wurde bei diesen, wie auch bei den später folgenden Titereinstellungsversuchen das Verschwinden der Farbe des Jodes, beziehungsweise der Jodstärke angenommen.[1])

Um die Fehler, welche durch eventuelle ungleiche Weite der Büretten, ferner durch die Adhäsion der titrirten Lösungen an den Wandungen derselben u. a. m. bedingt sind, nach Möglichkeit auszugleichen, habe ich bei jedem Versuch drei Titrationen mit verschiedenen Mengen der zu titrirenden Flüssigkeiten und zwar mit 10, 20 und 30 Ccm. ausgeführt. Aus den gut übereinstimmenden Resultaten dieser drei Titrationen habe ich dann das arithmetische Mittel als mittleren Jodwert eines Cubikcentimeters angenommen.

Bei Ausführung der Versuche verfuhr ich so, dass ich die Jodlösung aus der Bürette in ein ca. 120 Ccm. haltendes Kölbchen einfliessen liess, die entsprechende Menge Schwefelsäure zusetzte und hierauf mit Hyposulfit bis zur schwachen Gelbfärbung titrirte. Erst dann setzte ich die Stärkelösung zu und titrirte fertig bis zum Verschwinden der Blaufärbung.

(Siehe die Tabelle auf S. 435.)

Aus diesen Resultaten ergiebt sich, dass bei Einhaltung der angegebenen Mengenverhältnisse ein ungünstiger Einfluss der freien Schwefelsäure auf die Jodtitration nicht zu constatiren ist.

b) Einfluss des Monokaliumsulfats auf die Jodtitration.

Nach den Ergebnissen der vorstehenden Versuchsreihe war ein störender Einfluss des sauren schwefelsauren Kalis auf die Jodtitration wohl kaum zu befürchten, was durch folgende Belege hinreichend bestätigt wird; die titrirten Lösungen waren dieselben, wie die unter a) benützten.

---

[1]) G. Topf, Fresenius' Ztschr. 26, 137.

m. N.-KOH + 10 Ccm. N.-H_2SO_4 + 10 Ccm. H_2SO_4 (1:3) + 10,25 Ccm. $_{50}$ N.-Jodlösung = 8,2 Ccm. $Na_2S_2O_3$-Lösung.	Im Mittel 1 Ccm. $Na_2S_2O_3$-Lös. = 1,247 Ccm. Jodlösung.
m. N.-KOH + 30 Ccm. N.-H_2SO_4 + 10 Ccm. H_2SO_4 (1:3) + 10,40 Ccm. $_{50}$ N.-Jodlösung = 8,3 Ccm. $Na_2S_2O_3$-Lösung.	
m. N.-KOH + 50 Ccm. N.-H_2SO_4 + 10 Ccm. H_2SO_4 (1:3) + 10,2 Ccm. $_{50}$ N.-Jodlösung = 8,2 Ccm. $Na_2S_2O_3$-Lösung.	

Zusatz zur Jodlösung	Dauer der Einwirkung	Angew. Menge $^1/_{50}$ Norm.-Jodlösung	Verbrauchte Menge Hyposulfitlös.	1 Ccm. $Na_2S_2O_3$ = Ccm. Jodlösung	Im Mittel 1 Ccm. $Na_2S_2O_3$ = Ccm. Jodlösung
—	sogleich titrirt	11,15 Ccm.	8,95 Ccm.	1,245 Ccm.	= 1,242 Ccm.
—	„ „	20,75 „	16,70 „	1,242 „	
—	„ „	33,95 „	27,35 „	1,241 „	
5 Ccm. H_2SO_4 (1:10)	sogleich titrirt	11,25 Ccm.	9,0 Ccm.	1,250 Ccm.	= 1,245 Ccm.
5 „ H_2SO_4 (1:10)	„ „	20,45 „	16,50 „	1,239 „	
5 „ H_2SO_4 (1:10)	„ „	31,25 „	25,10 „	1,245 „	
10 Ccm. H_2SO_4 (1:10)	sogleich titrirt	10,5 Ccm.	8,40 Ccm.	1,250 Ccm.	= 1,243 Ccm.
10 „ H_2SO_4 (1:10)	„ „	21,1 „	17,0 „	1,241 „	
10 „ H_2SO_4 (1:10)	„ „	30,25 „	24,4 „	1,240 „	
15 Ccm. H_2SO_4 (1:10)	sogleich titrirt	10,10 Ccm.	8,1 Ccm.	1,247 Ccm.	= 1,241 Ccm.
15 „ H_2SO_4 (1:10)	„ „	20,00 „	16,15 „	1,239 „	
15 „ H_2SO_4 (1:10)	„ „	30,10 „	34,25 „	1,241 „	
10 Ccm. H_2SO_4 (1:10)	5 Min. einw. gelass.	10,50 Ccm.	8,35 Ccm.	1,257 „	= 1,245 Ccm.
10 „ H_2SO_4 (1:10)	„ „ „	21,05 „	17,00 „	1,238 „	
10 „ H_2SO_4 (1:10)	„ „ „	32,05 „	25,80 „	1,242 „	

c) Bestimmung des Gehaltes einer reinen SO_2-Lösung.

Nachdem die Bedenken wegen der Titration in saurer Lösung durch die Versuchsreihen a) und b) beseitigt waren, suchte ich zunächst festzustellen, unter welchen Bedingungen eine quantitative Austreibung der schwefligen Säure aus ihrer Lösung durch Wasserstoff erfolgt. Diese Austreibung sollte bei möglichst niedriger Temperatur vor sich gehen, um das Uebergehen eventuell vorhandener oder beim Erwärmen sich bildender flüchtiger und leicht oxydabler Bestandtheile des Weines möglichst zu verhindern.

Durch eine Reihe dahin zielender Versuche ermittelte ich zunächst eine Temperatur von 80° als die am besten geeignete; einerseits ist bei dieser Temperatur die Austreibung der schwefligen Säure durch einen Wasserstoffstrom eine vollkommene, andererseits konnte ich, wie die Versuchsreihen d) und e) zeigen werden, ein Ueberdestilliren störender Produkte aus den Weinen nicht nachweisen. Die Versuche ergaben ferner, dass ein $^3/_4$ stündiges Durchleiten von Wasserstoff bei 80° vollkommen genügt zur Erreichung des gewünschten Zweckes.

Ich gebe hier von den zahlreichen Versuchen nur die Belege für die von mir empfohlene Temperatur und Zeitdauer des Durchleitens.

10 Ccm. einer unter Wasserstoffatmosphäre abgemessenen Schwefligsäurelösung erforderten zur vollständigen Oxydation (als Mittel dreier Versuche) = 7,41 Ccm. $^1/_{50}$ Normal-Jodlösung.

10 Ccm. dieser Schwefligsäurelösung mit 50 Ccm. ausgekochtem Wasser versetzt und nach meiner Destillationsmethode bestimmt, erforderten:

1.	7,41 Ccm.	$^1/_{50}$ N.-Jodlösung	}	Im Mittel
2.	7,43 „	$^1/_{50}$ „	}	= 7,42 Ccm.
3.	7,42 „	$^1/_{50}$ „	}	Jodlösung.

20 Ccm. der Schwefligsäurelösung erforderten direct titrirt = 14,90 Ccm. $^1/_{50}$ Normal-Jodlösung.

20 Ccm. der Lösung, mit 50 Ccm. ausgekochtem Wasser versetzt und nach der Destillationsmethode bestimmt, ergaben:

4.	14,92 Ccm.	$^1/_{50}$ N.-Jodlösung	}	Im Mittel
5.	14,90 „	$^1/_{50}$ „	}	= 14,90 Ccm.
6.	14,88 „	$^1/_{50}$ „	}	$^1/_{50}$ N.-Jodlös.

30 Ccm. der Lösung, mit 50 Ccm. 10prozent. Alkohol verdünnt, erforderten nach der Destillationsmethode:

7.	15,0 Ccm.	$^1/_{50}$ N.-Jodlösung	}	Im Mittel
8.	14,80 „	$^1/_{50}$ „	}	= 14,91 Ccm.
9.	14,91 „	$^1/_{20}$ „	}	$^1/_{50}$ N.-Jodlös.

Die Uebereinstimmung der nach der Destillationsmethode gefundenen Mengen SO_2 mit den nach der directen Titration bestimmten ist eine bei den kleinen Mengen hinreichend genügende, indem niemals grössere Differenzen als 0,1 Ccm. $^1/_{50}$ Normal-Jodlösung, entsprechend = 0,000064 Grm. SO_2, auftraten.

d) und e) Einfluss von etwa vorhandenen flüchtigen und oxydablen Körpern im Weine und die Uebereinstimmung der nach meiner Destillationsmethode erhaltenen Resultate mit denjenigen nach der Haas'schen Methode.

Nach den bisherigen Versuchen unterlag es keinem Zweifel mehr, dass meine Destillationsmethode, sobald keine flüchtigen und leicht oxydablen Körper im Weine vorhanden sind, ganz brauchbare Resultate liefern muss. Da aber solche leicht oxydirbare flüchtige Bestandtheile bis jetzt in dem Weine nicht nachgewiesen sind, dieselben vielmehr bloss darin vermuthet werden, so würde eine grosse Reihe Untersuchungen ungeschwefelter Weine allein einen directen Aufschluss über deren Anwesenheit ergeben. Es ist aber die Beschaffung einer so grossen Anzahl ungeschwefelter Weine geradezu unmöglich, indem Schwefel bis heute noch in der Kellerwirthschaft unbedingt angewendet werden muss. Es blieb demnach zur Entscheidung dieser Frage nur noch der indirecte Weg übrig, der Vergleich meiner Destillationsmethode mit einer allgemein anerkannten Methode, d. i. der von Haas.

In der nun folgenden Tabelle gebe ich eine Zusammenstellung der hierbei erhaltenen Resultate und bemerke zur Ausführung nur, dass bei der Haas'schen Methode ich mich streng an seine Vorschrift hielt.

Vers.-Nr.	Sorte des Weines	In 100 Ccm. Wein gefund.		Differenz
		Gramme SO_2 nach Haas	Gramme SO_2 nach meiner Destillationsmethode	
1.	Rheinhessisch 1886	0,01156	0,01192	+0,00043 Grm. SO_2
2.	„ „ „	0,01093	0,01046	−0,00047 „ „
3.	„ „ „	0,01186	0,01172	−0,00014 „ „
4.	„ „ „	0,01153	0,01151	−0,00002 „ „
5.	„ „ „	0,01070	0,01093	+0,00023 „ „
6.	„ „ „	0,01032	0,01092	+0,00060 „ „

Wie die vorstehende Tabelle zeigt, ist die Uebereinstimmung der Resultate eine durchaus befriedigende. Die geringen Differenzen, die niemals 0,6 Milligr. SO_2 überschreiten, erklären sich aus den der Haas'schen Methode anhaftenden Fehlern (bei der Schwefelsäurebestimmung als

schwefelsaurer Baryt) und ich werde am Schlusse dieser Arbeit bei Besprechung der Fehlerquellen der Haas'schen Methode noch ausführlich auf diesen Punkt zu sprechen kommen.

Die Uebereinstimmung der beiden Methoden ergab aber auch das Nichtvorhandensein von flüchtigen, durch Jod oxydablen Weinbestandtheilen, respective das Nichtvorhandensein derselben in grösserer, die Jodtitration beeinflussenden Menge.

Es war sonach eine Methode gefunden, welche sehr wohl geeignet erscheint, die Haas'sche Methode zu ersetzen, da sie bei gleicher Genauigkeit viel weniger Zeit für eine Bestimmung in Anspruch nimmt, was namentlich in einem sehr beschäftigten oenologischen Laboratorium schwer in die Wagschale fällt. Beispielsweise liessen sich im hiesigen Laboratorium bei Aufstellung von 6 Wasserstoffentwicklungsapparaten bequem 18 Bestimmungen in ca. 4 Stunden ausführen. Ein nicht zu leugnender Nachtheil der Methode ist es jedoch, dass sie einen ziemlich grossen Aufwand an Apparaten erfordert.

Von einer wirklich expeditiven Methode muss man aber verlangen, dass sie in möglichst kurzer Zeit unter Anwendung von möglichst wenigen einfachen Apparaten genaue Resultate liefert, und dies ist der Grund, weshalb ich die Destillationsmethode wieder aufgab zu Gunsten einer directen Titration der schwefligen Säure im Weine.

Ich möchte aber hier schon erwähnen, dass die directe Titration bei Rothweinen auf gewisse Schwierigkeiten stösst (Erkennung des Farbenumschlags) und dass sich bei diesen die Beibehaltung meiner Destillationsmethode empfehlen dürfte.

Die directe Titration der schwefligen Säure im Weine.

Vor allem erschien es bei Untersuchung dieser Frage nöthig, das Verhalten des Weines zu einer Jodlösung näher zu studiren.

Versetzt man eine gewisse Menge Wein, etwa 45—50 Ccm., mit etwas Stärkelösung und lässt aus einer Bürette tropfenweise Jodlösung[1]) zufliessen, so beobachtet man anfangs ein

[1]) Es kam bei sämmtlichen Versuchen eine $^1/_{50}$ Normallösung zur Anwendung.

rasches Verschwinden der Blaufärbung. Nach kurzer Zeit jedoch, verschieden bei verschiedenen Weinen, lässt das rasche Verschwinden der Blaufärbung nach, die Oxydation geht langsamer vor sich, und es wir dein 3 bis 4maliges Umschwenken des den Wein enthaltenden Kölbchens erforderlich, um diese Färbung zum Verschwinden zu bringen (Titration bis zur 1. Bläuung).

Fährt man mit dem Zutröpfeln der Jodlösung fort, wobei nach Zusatz von je zwei Tropfen ein öfteres Umschwenken des Kölbchens stattzufinden hat, so erreicht man nach einiger Zeit einen Punkt, bei welchem ein 3—4maliges Umschwenken nicht mehr hinreicht, die Blaufärbung zum Verschwinden zu bringen, sondern erst ein 2—3 Minuten langes Stehenlassen Entfärbung bewirkt (Titration bis zur 2. Bläuung.)

Setzt man hierauf wieder 1—2 Tropfen Jodlösung zu, so tritt eine nach 2 Minuten verschwindende Blaufärbung ein, welcher Vorgang nach weiterem Zusatz von Jod in der angegebenen Weise so oft sich wiederholt, bis endlich nach vollkommener Oxydation aller oxydablen Bestandtheile die Blaufärbung der Jodstärke dauernd bestehen bleibt (Titration bis zur 3. Bläuung).

Diese drei Phasen, welche ein Maass für die Schnelligkeit der Oxydation geben, sind bei jedem zur Untersuchung gelangten Weine beobachtet worden.

I. Fundamental-Versuch. — In den ersten beiden Phasen der Einwirkung des Jods auf den Wein findet die Oxydation der leicht Sauerstoff aufnehmenden Bestandtheile statt (darunter auch die der SO_2), während in der dritten oder letzten Phase namentlich schwer oxydable Körper, wie Gerbstoff, Weinfarbstoff u. a. m., zur Einwirkung auf das Jod gelangen.

Die Menge Jod, welche erforderlich ist zum Hervorrufen der zweiten Bläuung, muss aber nothwendiger Weise verbraucht worden sein zur Oxydation erstens der schwefligen Säure und zweitens eventuell im Weine vorhandener leicht oxydabler Verbindungen. Diese Verbindungen können nur nichtflüchtige Körper sein, da nach den Versuchsreihen d) und e) flüchtige oxydable Bestandtheile in nennenswerther Menge im Weine nicht vorkommen.

Zur quantitativen Bestimmung dieser nichtflüchtigen Bestandtheile werden 50 Ccm. Wein in ein mit Kohlensäure gefülltes Kölbchen von ca. 100 Ccm. Inhalt gebracht, mit etwas Stärkelösung versetzt und ziemlich rasch bis zur zweiten Bläuung mit $^1/_{50}$ Normal-Jodlösung titrirt. Von demselben Weine wurde in 100 Ccm. nach Haas die schweflige Säure gewichtsanalytisch bestimmt.

Vers.-Nr.	Sorte des Weines	In 100 Ccm. Wein gefunden: Durch Titration mit Jod, Gramme SO_2	Nach Haas Gramme SO_2	Differenz
7.	Enghöller 1886	0,0012	0,00917	0,00797 Grm. SO_2
8.	Rheinhessisch 1886	0,0014	0,00918	0,00778 „ „
9.	Nahewein 1886	0,0014	0,00942	0,00802 „ „
10.	Rheinhessisch 1886	0,0028	0,01060	0,00780 „ „
11.	„ „ „	0,0012	0,01060	0,00940 „ „
12.	„ „ „	0,0018	0,01316	0,01136 „ „
13.	„ „ „	0,0040	0,00834	0,00434 „ „
14.	„ „ „	0,0008	0,00989	0,00909 „ „
15.	„ „ „	0,0012	0,00980	0,00860 „ „
16.	„ „ „	0,0012	0,01340	0,01220 „ „
17.	„ „ „	0,0006	0,01260	0,01200 „ „
18.	„ „ „	0,0010	0,01340	0,0124 „ „
19.	„ „ „	0,0018	0,01380	0,0120 „ „
20.	„ „ „	0,0018	0,01110	0,00930 „ „
21.	„ „ „	0,0012	0,01260	0,01140 „ „

Die erhaltenen Resultate entsprechen keineswegs der Erwartung. Da bei der Titration ausser der schwefligen Säure voraussichtlich noch andere oxydable Weinbestandtheile auf die Jodlösung einwirken, so hätte nach dieser Methode ein höherer Gehalt an schwefliger Säure gefunden werden müssen, als wirklich im Weine vorhanden ist. Statt dessen gab die gewichtsanalytische Bestimmung nach Haas weitaus höhere Resultate.

Zuerst glaubte ich diese überraschenden Differenzen auf den störenden Einfluss irgend welcher Weinbestandtheile auf die Jodtitration zurückführen zu müssen. Zur Entscheidung dieser Frage benützte ich den folgenden

II. Fundamental-Versuch. — In 30 Ccm. Wein wurde der Jodverbrauch bis zum Eintritt der 1. Bläuung be-

stimmt. Hierauf wurde zu 30 Ccm. desselben Weines eine gemessene Menge schwefliger Säure von bekanntem Gehalte zugesetzt und abermals bis zum Eintritt der 1. Bläuung titrirt. Wäre nun ein die Jodstärkereaction störender Körper im Weine vorhanden gewesen, welcher nach Fundamental-Versuch I sich ganz bedeutend bemerkbar machen musste, so konnte die dem Weine zugesetzte Menge schwefliger Säure nicht ganz wieder gefunden werden. Dies war aber nicht der Fall. Es wurde mit ganz unwesentlichen Differenzen dieselbe Menge schwefliger Säure, nach Abzug der im Weine bereits enthaltenen, wiedergefunden. Es verbrauchten nämlich:

Vers.-Nr.	Sorte des Weines	30 Ccm. Wein verbrauchten $^1/_{50}$ N.-Jodlös. für sich	30 Ccm SO_2-Lösung verbrauchten $^1/_{50}$ N.-Jodlös. für sich	30 Ccm. Wein + 30 Ccm. SO_2-Lösung verbr. $^1/_{50}$ N.-Jodlös.
22.	Rüdesheimer 1887	0,2 Ccm.	17,8 Ccm.	17,7 Ccm.
23.	Schiersteiner 1888	0,2 „	17,95 „	18,0 „
24.	Nieder-Wallufer	0,2 „	17,7 „	18,1 „
25.	Moselwein 1886	0,2 „	17,7 „	17,9 „
26.	Moselwein 1887	0,2 „	17,7 „	17,7 „
27.	Hochheimer	0,7 „	18,1 „	18,8 „
28.	Assmannshäuser 1886	1,1 „	18,1 „	18,9 „

Ein die Jodstärkereaction störender Einfluss irgend eines Weinbestandtheiles konnte mithin nicht constatirt werden. Die geringen Differenzen erklären sich leicht daraus, dass der Eintritt der Jodreaction nicht stets genau zu erkennen war.[1]) Gleichzeitig war nach diesem Versuche die Möglichkeit gegeben, die freie schweflige Säure oder eine ihrer Verbindungen im Weine quantitativ durch directe Titration mit Jodlösung zu bestimmen.

Bisher galt als feststehend, dass die schweflige Säure, welche theils durch das Schwefeln der Fässer, theils durch das Schwefeln des Weines selbst in diesen gelangt, entweder vollständig oder doch zum grössten Theil im freien Zustande, oder aber gebunden an Kalium oder Natrium als saures Salz vor-

[1]) Diese Schwierigkeit wurde, wie im Verlauf der Arbeit gezeigt werden wird, durch eine Modification der Methode beseitigt.

handen ist. Ob frei oder in dieser Weise gebunden, jedenfalls gehört zu den wesentlichen Eigenschaften der schwefligen Säure die leichte Oxydirbarkeit. Die schwächsten Oxydationsmittel führen sie in ihre höheren Oxydationsstufen über. Würde demnach die schweflige Säure nur als solche oder gebunden an Kalium oder Natrium im Weine vorhanden sein, so hätte bei der Behandlung mit Jod, da die Jodtitration störende Körper nicht vorhanden sind, ein grösserer Verbrauch an demselben stattfinden müssen, als es thatsächlich der Fall war.

Bei jedem geschwefelten Weine, der zur Untersuchung kam, liess sich die Thatsache feststellen, dass die zur Oxydation der schwefligen Säure nöthige Jodmenge viel geringer war, als sie sich aus der nach Haas gefundenen Menge schwefliger Säure berechnet. Dass hier kein Zufall vorlag, bewiesen die vielen übereinstimmenden Bestimmungen in den verschiedensten Weinen. Zieht man nun in Betracht, dass einerseits die schweflige Säure durch Jod sehr energisch oxydirt wird, andrerseits im Weine keine die Jodtitration (siehe Fundamental-Versuch II) störenden Körper vorhanden sind, so konnte diese auffallende Erscheinung nur durch die Annahme erklärt werden, dass im Weine selbst, entgegen der herrschenden Meinung, die nach Haas gefundene schweflige Säure zum grössten Theil weder als freie Säure noch in Form von Salzen der Alkalien enthalten ist.

Eine weitere Stütze erfährt diese Auffassung durch den folgenden Versuch.

III. Fundamental-Versuch. Leitet man durch eine Lösung von freier schwefliger Säure, oder durch eine Lösung von schwefligsaurem Kalium anhaltend einen Luftstrom, so wird nach einiger Zeit die schweflige Säure zum grössten Theil oxydirt. Die Schnelligkeit der Oxydation ist, Lösungen von gleichem Gehalt an SO_2 vorausgesetzt, hauptsächlich abhängig von der Dauer und Geschwindigkeit des durchgeleiteten Luftstromes.

Bestimmt man vor und nach dem Luftdurchleiten die Menge schwefliger Säure, so giebt die Differenz die Menge der oxydirten Säure an.

Vers.-Nr.	Art der Lösung	Vor d. Luftdurchleiten, Anzahl Ccm. $^1/_{50}$ N.-Jodlös.	Nach d. Luftdurchleiten, Anzahl Ccm. $^1/_{50}$ N.-Jodlös.	Dauer des Luftstromdurchleitens
29.	50 Ccm. SO_2-Lösung	4,1	1,2	1 Stunde
30.	25 „ $KHSO_3$-Lös.	20,0	1,8	1 Stunde
31.	50 „ K_2SO_3-Lös.	10,4	1,3	2 Stunden

Leitet man durch eine gemessene Menge Wein, der eben so viel schweflige Säure enthält, wie die zum vorhergehenden Versuche angewandte Lösung von schwefliger Säure resp. saurem schwefligsaurem Kalium (nach der Haas'schen und nach meiner Destillationsmethode bestimmt) einen Luftstrom von derselben Stärke und Dauer wie vorher, so sollte man à priori annehmen, dass ein entsprechender Prozentsatz der schwefligen Säure oxydirt würde, vorausgesetzt, dass eben die schweflige Säure als solche oder gebunden an Alkalien im Weine vorhanden ist. Der Versuch bestätigt diese Annahme keineswegs; in manchen Weinen wurde nur ein ganz geringer Bruchtheil, in einigen gar keine schweflige Säure oxydirt.

Vers.-Nr.	Sorte des Weines	Vor d. Luftdurchleiten, Anzahl Gramme SO_2	Nach d. Luftdurchleiten, Anzahl Gramme SO_2	Dauer des Durchleitens
32.	Vondersheimer 1887	0,0145	0,0110	1 Stunde
33.	Niederolmer 1887	0,0043	0,0043	2 Stunden
34.	Zornheimer 1886	0,0105	0,0105	2 Stunden
35.	Geisenheimer 1888	0,0064	0,0062	2 Stunden

Diese Thatsachen berechtigen demnach zu dem Schlusse: Im nicht frisch geschwefelten Weine können freie schweflige Säure oder deren Salze nur in verschwindend geringer Menge vorhanden sein.

Die nach der Haas'schen und nach meiner Destillationsmethode gefundene schweflige Säure kann nur auf zwei Quellen zurückgeführt werden: Entweder entstehen bei dem Erhitzen des Weines aus bisher noch nicht bekannten schwefelhaltigen Bestandtheilen desselben flüchtige Schwefelverbindungen, welche als schweflige Säure berechnet werden, oder aber die schweflige Säure ist in irgend einer Weise so gebunden, dass sie ihre leichte Oxydirbarkeit eingebüsst hat, beim Erhitzen aber wieder in Freiheit gesetzt wird.

Dass thatsächlich schweflige Säure beim Abdestilliren des geschwefelten Weines übergeht, wurde von allen Forschern, die sich mit der schwefligen Säure im Weine beschäftigten, bestätigt. Für uns war es aber zunächst von Interesse, festzustellen, ob nicht neben der schwefligen Säure noch andere flüchtige Schwefelverbindungen, wie Schwefelwasserstoff, Mercaptane u. a. m. bei der Destillation mit übergehen. Diesbezügliche Versuche ergaben sämmtlich negative Resultate, selbst Spuren solcher Körper konnten nicht nachgewiesen werden.

Als Endresultat der 3 Fundamental-Versuche ergiebt sich demnach, dass die nach Haas und nach meiner Detillationsmethode gefundene Menge schwefliger Säure thatsächlich im Weine vorhanden ist, aber nicht, wie bisher angenommen, als freie Säure (resp. als saures Alkali-Salz), sondern zum grössten Theile in einer organischen Verbindung, in welcher sie ihre leichte Oxydirbarkeit verloren hat.

Versuche über den Nachweis der Form, in welcher die schweflige Säure zum grössten Theil im Weine vorhanden ist.

Die meisten Forscher, die sich mit der schwefligen Säure im Weine beschäftigten, nahmen stillschweigend an, dass dieselbe als solche oder in Form von schwefligsauren Alkalien im Weine vorhanden sei. Nichts war so natürlich als dies. Gelangt doch die schweflige Säure als solche in den Wein und kann nach dem Erhitzen des Weines im Destillat als solche nachgewiesen werden. Trotzdem finden wir mannigfaltige Angaben, dass mit schwefliger Säure versetzte Weine nicht immer den charakteristischen Geruch nach schwefliger Säure zeigen, wie er dem Gehalt an SO_2 entsprechend auftreten sollte, dass alte Weine trotz der leichten Oxydirbarkeit der schwefligen Säure bedeutende Mengen an derselben enthalten u. a. m. Dies glaubte man erklären zu können[1]) durch die Annahme, die schweflige Säure sei als saures schwefligsaures Kali in dem Weine enthalten, indem sich neutrales Kaliumtartrat mit schwefliger Säure zu saurem weinsteinsaurem Kalium und saurem schwefligsaurem Kali umsetze.

[1]) L. Pfeiffer, Die schweflige Säure, S. 15.

Schon die erste Voraussetzung dieser Annahme entspricht wohl kaum der Wirklichkeit. Meines Wissens ist noch von Niemand im Weine neutrales Kaliumtartrat nachgewiesen. Es ist bei Anwesenheit einer solchen Menge freier Säuren, wie sie thatsächlich in jedem Weine vorhanden sind, sicher höchst unwahrscheinlich, dass überhaupt neutrales Kaliumtartrat sich in demselben vorfindet. Wie aber Pfeiffer und die an der „Münchener Untersuchungsanstalt beschäftigten Herren" die Erscheinung der Umsetzung von schwefliger Säure und dem neutralen Kaliumtartrat zu Weinstein und saurem schwefligsaurem Kalium im Weine selbst „wahrnehmen", ist leider nicht angegeben.

Es ist allerdings à priori anzunehmen, dass die schweflige Säure als kräftige Säure irgend einer schwächeren organischen Säure im Weine ihre Base entzieht, doch liegen in der mir zugänglichen Literatur keine Versuche hierfür vor.

Doch selbst diese Annahme, dass die schweflige Säure im Weine als $KHSO_3$ oder als irgend ein anderes Salz enthalten sei, kann, wie ich weiter oben gezeigt habe, das eigenthümliche Verhalten des geschwefelten Weines gegen Jod nicht erklären. Ebenso wie gegen Jod zeigte die im Weine enthaltene Verbindung der schwefligen Säure auch gegen andere Reagentien, speciell gegen salpetersaures Silber, ein Verhalten, das von dem der schwefligen Säure resp. ihrer sauren Alkalisalze wesentlich abweicht.

Verhalten des Schwefligsäure-Körpers[1]) im Weine gegen salpetersaures Silber.

Das schwefligsaure Silber ist schon lange als das best charakterisirte und unlöslichste Salz der schwefligen Säure bekannt, und wird daher die Ueberführung derselben in ihr Silbersalz als eine unserer besten Reactionen auf dieselbe empfohlen. Schon früher war mir aufgefallen, dass der in zweifellos schweflige Säure enthaltenden Weinen durch salpetersaures Silber erzeugte Niederschlag nach Zusatz von Salpetersäure sich nur höchst selten um ein merkliches ver-

[1]) Der Kürze halber will ich mit diesem Ausdruck vorläufig die im Weine enthaltene Schwefligsäure-Verbindung bezeichnen.

minderte, woraus hervorgeht, dass kein Ag_2SO_3 mit ausgefallen ist. Ich glaubte damals dieses Verhalten der Löslichkeit des schwefligsauren Silbers in organischen Säuren zuschreiben zu müssen. Diese Annahme war aber, wie ich weiter unten zeigen werde, falsch. Ein Wein, welcher nach Haas 12 Milligr. SO_2 in 100 Ccm. enthielt, gab, mit einer Lösung von salpetersaurem Silber (1:10) versetzt, nur eine schwache Trübung. Diese Trübung war nur um ein geringeres stärker, als diejenige, welche in salpetersaurer Lösung mit demselben Reagens hervorgerufen wurde.

Derselbe Wein gab nach Hinzufügen von 2 Milligr. SO_2 zu 100 Ccm. Wein mit salpetersaurem Silber einen reichlichen Niederschlag, der sich in Salpetersäure bis auf einen geringen Theil (AgCl) wieder löste. Dieses Verhalten konnte an den verschiedensten geschwefelten Weinen, bei dem einen deutlich, bei dem andern weniger deutlich (je nach dem Gehalt an dem Schwefligsäure-Körper und an Chlor) beobachtet werden.

Diese Versuche zeigen aber nun, dass das schwefligsaure Silber in irgend einer Säure des Weines in nennenswerther Menge nicht löslich ist. Es müsste daher in dem Weine mit 12 Milligr. SO_2 durch salpetersaures Silber ein reichlicher Niederschlag entstanden sein, sobald die schweflige Säure als solche oder als irgend eines ihrer Salze vorhanden gewesen wäre; da aber dies nicht der Fall war, so ist dies eine Bestätigung meines aus dem Fundamental-Versuche gezogenen Schlusses, dass die schweflige Säure zum grössten Theil im Weine als solche nicht vorhanden sein kann.

Dieses Verhalten des salpetersauren Silbers zu dem Schwefligsäure-Körper im Weine veranlasste mich, dieselben Versuche im Destillate der Weine zu machen. Von V. Wartha[1]) wurde vorgeschlagen, zum Zwecke des Nachweises der SO_2 im Weine von demselben einige Cubikcentimeter abzudestilliren und das Destillat mit einigen Tropfen einer Lösung von Silbernitrat zu versetzen. Ein weisser Niederschlag resp. Trübung soll das Vorhandensein von schwefliger Säure anzeigen. Die von verschiedenen Seiten vorgenommene Prüfung dieses Nachweises veranlasste in der Fachpresse leb-

[1]) Ber. 13, 660.

hafte Erörterungen[1]), in deren Verlauf Haas[2]) schliesslich feststellte, dass aus einer Trübung durch salpetersaures Silber in einem Weindestillat wohl auf die Möglichkeit der Anwesenheit von schwefliger Säure geschlossen werden kann, dieselbe aber noch kein stricter Beweis für deren Anwesenheit ist.

Es war mithin sicher, dass die schweflige Säure im Weindestillate als solche nachweisbar ist, sobald sie im Weine vorhanden ist. Da dieselbe aber im Weine direct nicht nachweisbar war, so musste beim Erhitzen eine Zersetzung des Schwefligsäure-Körpers im Weine zu SO_2 und einem Körper X stattfinden. (Was ja auch aus den Fundamental-Versuchen schon hervorging.)

Um dieses Verhalten des salpetersauren Silbers zu den Weindestillaten näher kennen zu lernen, und dadurch einen Einblick in die Zersetzungsprodukte des Schwefligsäure-Körpers zu erhalten, benützte ich ein halbes Jahr alte Weindestillate, die in einer Flasche von 6—7 Liter Inhalt aufbewahrt waren und von den Alkoholbestimmungen 70—75 verschiedener Rheinweine herstammten, die sämmtlich geschwefelt waren.

100 Ccm. dieser Weindestillate ergaben nach Haas einen Gehalt an SO_2 von 0,0046 Grm.

100 Ccm. dieser Weindestillate ergaben nach meiner Destillationsmethode einen Gehalt an SO_2 von 0,0049 Grm.

100 Ccm. dieser Weindestillate, direct mit Jod titrirt, ergaben einen Gehalt an SO_2 von 0,0000 Grm.

Diese Weindestillate mit salpetersaurem Silber versetzt gaben nicht einmal eine Trübung. Es war mithin auch der Schwefligsäure-Körper in dem Weindestillat vorhanden, der hier dasselbe Verhalten wie im Weine zeigte: nämlich indifferent gegen Jod und salpetersaures Silber zu sein. Dass aber auch hier etwa nicht fremde Einflüsse zu Täuschungen Anlass gaben, zeigen die folgenden beiden Versuche, welche den Zweck hatten, etwaige die Jodtitration störende Körper und etwaige die schwefligsaure Silberfällung hindernde Verbindungen in den Weindestillaten nachzuweisen.

---

[1]) Liebermann, Ber. 15, 439 u. 2553; S. Kitics\`an, das. 16, 1179; Wartha, das. 15, 1398.

[2]) Mittheilungen der k. k. chem. physiol. Versuchsst. 4, 28.

50 Ccm. der Weindestillate mit Stärkelösung versetzt, brauchten zum Hervorbringen der blauen Jodstärke = 1 Tropfen $^1/_{50}$ N.-Jodlösung.

20 Ccm. einer SO_2-Lösung verbrauchten für sich = 15,05 Ccm. $^1/_{50}$-N.-Jodlösung.

20 Ccm. derselben SO_2-Lösung und 50 Ccm. Weindestillate verbrauchten = 15,00 Ccm. $^1/_{50}$ N.-Jodlösung.

10 Ccm. einer SO_2-Lösung verbrauchten für sich = 7,5 Ccm. $^1/_{50}$-N.-Jodlösung.

10 Ccm. derselben SO_2-Lösung und 50 Ccm. Weindestillate verbrauchten = 7,45 Ccm. $^1/_{50}$ N.-Jodlösung.

5 Ccm. einer SO_2-Lösung verbrauchten = 3,7 Ccm. $^1/_{50}$-N.-Jodlösung.

5 Ccm. derselben SO_2-Lösung und 50 Ccm. Weindestillate verbrauchten = 3,7 Ccm. $^1/_{50}$ N.-Jodlösung.

Die Uebereinstimmung der Resultate ist eine fast absolute. Die Endreaction ist hier scharf begrenzt, indem kein Verblassen der Jodstärke wie im Weine auftritt, sondern die Blaufärbung bestehen bleibt. Hierdurch ist der exacte Beweis geführt für die schon früher S. 438 beim Vergleich der Ergebnisse meiner Destillationsmethode mit denjenigen der Haas'schen gemachten Beobachtungen, dass die neben der Schwefligsäure im Weine vorkommenden durch Jod oxydablen Verbindungen nicht flüchtiger Natur sind.

Gegen salpetersaures Silber zeigten die Destillate genau dasselbe Verhalten wie der Wein selbst, und zwar konnte hier die Nichtausscheidung von schwefligsaurem Silber viel leichter constatirt werden, weil eine Beeinträchtigung der Reaction durch die etwaige Ausscheidung anderer unlöslicher Silberverbindungen ausgeschlossen war.

Zunächst wurde durch die folgenden Versuche festgestellt, dass die Weindestillate keine Körper enthielten, welche die Ausscheidung des schwefligsauren Silbers verhindern. Ich benutzte hierzu dieselben Destillate, wie zu den vorhergehenden Versuchen und setzte zu je 50 Ccm. derselben eine genau bestimmte Menge reine Schwefligsäurelösung und einige Tropfen salpetersaure Silberlösung (1 : 10). Es ergaben:

50 Ccm.	Destillate	+ 0	Milligrm.	SO_2,	keine Trübung.
50 „	„	+ 0,75	„	„	deutliche starke Trübung.
50 „	„	+ 0,375	„	„	noch beträchtliche Trübung.
50 „	„	+ 0,150	„	„	schwache Trübung.
50 „	„	+ 0,075	„	„	schwache, jedoch noch erkennbare Trübung.

Es sind demnach in 100 Ccm. Weindestillat noch 0,150 Milligr. SO_2 scharf zu erkennen.[1]) Es konnte daher eine Menge von 0,0046 Grm. SO_2 dem Nachweis mit salpetersaurem Silber nicht entgehen; da aber die Destillate nach den beiden Destillationsmethoden einen solchen Gehalt an schwefliger Säure aufwiesen, — demnach war dieselbe in den Destillaten vorhanden — so konnte das Nichtauftreten eines Niederschlages mit salpetersaurem Silber nur ebenfalls der Beweis für das Vorhandensein des Schwefligsäure-Körpers in den Weindestillaten sein. Destillirt man aber die Weindestillate direct in eine salpetersaure Silberlösung ab, so fällt sehr bald ein weisser Niederschlag aus, der bei fortgesetzter Destillation, bis etwa $^2/_3$ des Destillates übergegangen ist, mit reducirtem Silber verunreinigt ist. Filtrirt man diesen Niederschlag ab mit der Vorsicht, dass keine Oxydation stattfindet (ich benutzte hierzu Filtration im Kohlensäurestrom), so gelingt es leicht, denselben als Ag_2SO_3 zu erkennen.

Durch diese letzten Versuche war aber nachgewiesen, dass auch derselbe Schwefligsäure-Körper in den Weindestillaten geschwefelter Weine enthalten ist, dass aber derselbe nicht etwa direct unzersetzt übergeht, sondern dass er durch das Erhitzen in seine Componenten zerlegt wird, die Zersetzungsprodukte in das Destillat übergehen und hier nach sehr kurzer Zeit sich wieder zu demselben Körper vereinigen. Dass hierbei natürlich nicht dieselbe Menge des Körpers gebildet wird, ist verständlich, denn einestheils oxydiren sich bei der Destillation geringe Mengen der schwefligen Säure, anderntheils erscheinen Verluste an derselben oder eventuell auch der anderen Componente durch Verflüchtigung nicht ausgeschlossen.

Wie schnell aber diese Bildung des Schwefligsäure-Körpers in den Weindestillaten vor sich gehen muss, ist aus den folgenden Versuchen ersichtlich:

500 Ccm. Wein (Assmannshäuser 1888) wurden durch einen gewöhnlichen Schlangenkühler, wie er für Alkoholbestimmungen gebräuchlich ist, in ein 500 Ccm.-Kölbchen abdestillirt, zur Marke aufgefüllt und dann:

1. 50 Ccm. direct mit Jod titrirt. Gefunden = 0,0007 Grm. SO_2, d. i. in 100 Ccm. = 0,0014 Grm. SO_2.

[1]) Vorausgesetzt, dass keine anderen mit $AgNO_3$ fällbaren Verbindungen vorhanden sind.

2. 50 Ccm. direct mit Jod titrirt. Gefunden = 0,0007 Grm. SO_2, d. i. in 100 Ccm. = 0,0014 Grm. SO_2.

In 50 Ccm. nach Haas die Menge bestimmt. Gefunden = 0,0013 Grm. SO_2, d. i. in 100 Ccm. = 0,0026 Grm. SO_2.

In 50 Ccm. nach meiner Destillationsmethode gefunden = 0,0014 Grm. SO_2, d. i. in 100 Ccm. = 0,0028 Grm. SO_2.

Da nach den vorhergehenden Versuchen die directe Titration in den Weindestillaten mit reiner schwefliger Säure richtige Resultate ergab, so konnten die gefundenen 0,0014 Grm. SO_2 nur als solche in demselben vorhanden gewesen sein. Die Differenz 0,0014 Grm. SO_2 zwischen der direct gefundenen Menge SO_2 mit der nach Haas gefundenen giebt die als in den Weindestillaten gebundene Menge SO_2 an.

Dabei scheint die gebildete Menge dieses Schwefligsäure-Körpers von der Zeitdauer der Einwirkung der SO_2 auf die Destillate abhängig zu sein.

So wurden von einem Weine 300 Ccm. abdestillirt und 12 Stunden das Destillat stehen gelassen. Nach dieser Zeit ergab

die directe Titration in 100 Ccm. . . . . 0,0004 Grm. SO_2,

die Bestimmung nach meiner Destillationsmethode in 100 Ccm. . . . . 0,0064 Grm. SO_2.

Es waren also nach diesem Zeitraume von 12 Stunden 6 Milligr. SO_2 in 100 Ccm. nicht mehr als freie schweflige Säure enthalten. Während das Destillat unmittelbar nach dem Abdestilliren mit salpetersaurem Silber einen bedeutenden Niederschlag gab, trat nach Verlauf von obigem Zeitraume nur eine ganz unbedeutende Trübung auf.

Durch die Erkenntniss des Vorkommens und der Bildung dieses Schwefligsäure-Körpers in den Weindestillaten konnten nun bereits über die Natur dieses Körpers einerseits Hypothesen aufgestellt werden, andererseits war die Hoffnung vorhanden, den Körper, nachdem er bereits von den nichtflüchtigen Weinbestandtheilen durch Destillation und Neubildung in dem Destillat getrennt war, auch von den übrigen flüchtigen Weinbestandtheilen zu isoliren, um seine Zusammensetzung und chemische Constitution festzustellen. — Wegen der besonderen Eigenschaft des Körpers, sich beim Erwärmen zu zersetzen, konnte an eine Isolirung durch fractionirte Destillation der Weindestillate nicht gedacht werden. Versuche,

den Schwefligsäure-Körper durch Vacuumdestillation von den übrigen Bestandtheilen des Weindestillats (Alkohol, Essigsäure etc.) zu trennen, führten nicht zu dem gewünschten Ziele, indem auch hier Zersetzung eintrat. Nicht viel erfolgreicher waren die Versuche, den Körper durch verschiedene Lösungsmittel, wie Aether, Chloroform, Petroläther u. a. m. auszuschütteln, indem einige von diesen Lösungsmitteln entweder die schwefligsäure Verbindung nicht lösten, oder wenn schon eine Aufnahme stattgefunden hatte, beim Verdunsten des Lösungsmittels wieder Zersetzung des Körpers eintrat. So löste Aether, welcher sowohl von Sauerstoff, wie auch von Wasserstoffsuperoxyd befreit sein muss, den Schwefligsäure-Körper ziemlich leicht, beim Verdunsten des Aethers, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, wirkt das sich immer bildende Wasserstoffsuperoxyd zersetzend auf den Körper ein.

Es konnte daher auf diese Art keine Isolirung des Schwefligsäure-Körpers des Weines erzielt werden; nicht einmal eine concentrirtere Lösung desselben konnte dargestellt werden. Da nun die Menge des Schwefligsäure-Körpers selbst in stark geschwefelten Weinen eine sehr geringe ist, so war es bis jetzt nicht möglich, verschiedene Verbindungen des Körpers darzustellen, deren Studium einen Schluss erlaubt hätte auf die Natur resp. Constitution desselben.

Ich musste daher, um einigermassen eine Anschauung von der chemischen Zusammensetzung des Körpers zu gewinnen, das Verhalten desselben gegen verschiedene Reagentien untersuchen.

Verhalten des Schwefligsäure-Körpers gegen Kalilauge.

In der Annahme, dass der Schwefligsäure-Körper ein Ester sei, wurde die Einwirkung von Kalilauge auf die Weindestillate versucht. Bekanntlich werden die Ester durch Kalilauge in die betreffende Säure und den betreffenden Alkohol zerlegt. Lag demnach ein Ester vor, so musste nach der Spaltung mit KOH durch Ansäuern die schweflige Säure in Freiheit gesezt werden und mit ihren sämmtlichen Eigenschaften nachweisbar sein.

50 Ccm. von den oben erwähnten Weindestillaten wurden mit 10 Ccm. N.-Kalilauge versetzt. Nachdem die Einwirkung einige Zeit gedauert hatte, wurde die zugesetzte Kalilauge mit 10 Ccm. N.-Schwefelsäure neutralisirt. Die Flüssigkeit reagirte schwach sauer und zeigte folgendes Verhalten:

Mit salpetersaurem Silber trat ein reichlicher Niederschlag ein, welcher sich auf Zusatz von Salpetersäure wieder löste.

Durch Jod blau gefärbte Stärkelösung wurde entfärbt.

Mit salpetersaurem Quecksilber entstand ein bräunlicher Niederschlag.

Chromsaures Kali wurde reducirt.

Diese Reactionen stellen ausser Zweifel, dass aus den Weindestillaten durch die Behandlung mit Kalilauge und nachfolgendem Ansäuren thatsächlich schweflige Säure in Freiheit gesetzt wird und berechtigen wohl zu der Annahme, dass der Schwefligsäure-Körper ein Ester der schwefligen Säure ist. Weiter gestützt wird diese Annahme durch das schon oben charakterisirte chemische Verhalten des Schwefligsäure-Körpers: es ist ja bekannt, dass es nicht gelingt, die Mineralsäuren in ihren Estern direct durch ihre bekannten Reactionen nachzuweisen. So geben z. B. die Ester der Schwefelsäure mit Baryumchlorid keine Niederschläge.

Andererseits lässt sich aber nicht verhehlen, dass auch sehr gewichtige Gründe gegen diese Annahme sprechen. In der mir zugänglichen Literatur fand ich stets als charakteristische Eigenschaft der Schwefligsäure-Ester angegeben,[1]) dass sie sehr wenig beständig sind und sich schon bei gewöhnlicher Temperatur bei Gegenwart von Wasser oder Alkohol zersetzen. Ferner giebt Kolbe[2]) für schwefligsaures Aethyl an, dass dasselbe mit Ammoniak ziemlich hoch erhitzt werden kann, ohne Zersetzung zu erleiden. Der in Frage stehende Schwefligsäure-Körper aber ist bei gewöhnlicher Temperatur (Fundamental-Versuch III) sehr beständig, ferner wird er beim Erhitzen mit Ammoniak verseift.

Es ist deshalb schwer anzunehmen, dass im Weine ein Ester der schwefligen Säure vorkommen soll, der sich in seinen Eigenschaften von allen bekannten Schwefligsäure-Estern so

---

[1]) Carius, Ann. Chem. 110, 209 u. 111, 96; Warlitz, das. 143, 75.

[2]) Kolbe, Ausführliches Lehrbuch der org. Chemie, 2. Aufl. 1, 163.

wesentlich unterscheidet. Das bisher ermittelte chemische Verhalten des Schwefligsäure-Körpers lässt sich aber auch mit dem Verhalten keiner mir bekannten organischen Verbindung der schwefligen Säure in Einklang bringen. — Ich versuchte nun auf synthetischem Wege Aufschluss zu erhalten.

Einwirkung der schwefligen Säure auf Aethylalkohol.

Der nächstliegende Gedanke war jedenfalls, dass der Schwefligsäure-Körper im Weine entsteht durch Einwirkung der schwefligen Säure auf Aethylalkohol. Namentlich spricht hierfür sein den Estern ähnliches Verhalten zu starken Basen. Es wurde deshalb versucht, den Schwefligsäure-Körper aus schwefliger Säure und 10procentigem Alkohol in folgender Weise darzustellen.

10procent. Alkohol wurde mit einer reinen SO_2-Lösung versetzt, gut durchgeschüttelt und unter Wasserstoffdruck gebracht, um eine Oxydation der SO_2 während der folgenden Bestimmungen zu vermeiden.

In dieser Flüssigkeit wurden in je 50 Ccm. sowohl die schweflige Säure durch directe Titration mit Jod, als auch dieselbe nach meiner Destillationsmethode bestimmt. Es ist klar, dass die Differenz zwischen beiden Bestimmungen die Menge der nicht freien schwefligen Säure angiebt.

Es wurden gefunden in 100 Ccm.:

direct titrirt	0,0090	Grm. SO_2,
nach der Destillationsmethode	0,0090	„ „ .

Aus der Uebereinstimmung ersieht man, dass unmittelbar nach dem Zusammenbringen die Gesammtmenge der SO_2 im freien Zustande vorhanden ist. Hierauf wurde die ganze Menge des mit schwefliger Säure versetzten Alkohols in kleine, dunkle Weinflaschen (à 250 Ccm. Inhalt) gebracht, verkorkt und gut versiegelt aufbewahrt. Die Flaschen waren vorher mit Kohlensäure gefüllt, um womöglich Verluste an SO_2 durch Oxydation zu vermeiden. Nach verschiedenen, in der nachstehenden Tabelle angegebenen Zeitintervallen wurde je eine Flasche geöffnet und die Menge der freien schwefligen Säure (durch directe Titration mit Jod) und die Gesammtmenge an SO_2 (nach der Destillationsmethode) in je 50 Ccm. bestimmt. Die Differenz ergiebt die vermuthlich als Schwefligsäure-Körper vorhandene schweflige Säure.

Vers.-Nr.	Zeit der Untersuchung	In 100 Ccm. Alkohol		
		freie SO_2	Gesammte SO_2	Gebundene SO_2
36.	3. Februar 1889	0,0090 Grm.	0,0090 Grm.	0,0000 Grm.
	11. „ „	0,0082 „	0,0088 „	0,0006 „
	7. März „	0,0081 „	0,0087 „	0,0006 „
	3. April „	0,0079 „	0,0086 „	0,0007 „

Es waren demnach innerhalb der ersten 8 Tage ca. 8 % der gesammten schwefligen Säure zu dem Schwefligsäure-Körper umgebildet. Nach diesem Zeitraume fand keine weitere Bildung mehr statt. Die geringen Differenzen ergeben sich als Methodenfehler. In den Weinen aber finden sich, wie die Fundamental-Versuche zeigten, 90 %—99 % der gesammten schwefligen Säure als Schwefligsäure-Körper vor. Es konnte daher der Stillstand der Reaction, nachdem 8 % der Gesammt-SO_2 in den Schwefligsäure-Körper umgewandelt waren, nur dadurch erklärt werden, dass noch andere Bedingungen zur Bildung dieses Körpers mitwirken, resp. dass ein in dem Alkohol bereits vorhandener Körper die Ursache der Erscheinung war.[1]) Dies wurde vollauf bestätigt durch die Versuche mit reinem Alkohol, der über Aetzkalk destillirt wurde und wobei nur die mittlere Fraction, die genau bei der reducirten Temperatur von 78,26°[2]) überging, als reiner Alkohol aufgefangen wurde.

Dieser Alkohol, mit einer reinen schwefligen Säurelösung von derselben Stärke wie zu den obigen Versuchen versetzt, zeigte selbst nach 2 Monaten keine Spur von der Bildung des Schwefligsäure-Körpers. Mithin konnte die Bildung unserer Verbindung nur durch eine Verunreinigung des Alkohols verursacht werden. Thatsächlich enthielt jener zum ersten Versuch benützte Alkohol reichliche Mengen von Aldehyden resp. Acetonen, geringe Mengen von Essigsäure und Spuren von Fuselöl. Es war mithin nicht ausgeschlossen, dass aus einer dieser Verbindungen der Schwefligsäure-Körper bei Einwirkung von SO_2 sich bilde.

[1]) Bekanntlich enthält selbst der als chemisch rein bezogene Alkohol noch eine ganze Reihe fremder Beimengungen, welche theils der mangelhaften Reinigung, theils dem Einfluss des atmosphärischen Sauerstoffs zuzuschreiben sind.

[2]) B. Röse, Ztschr. f. angew. Chemie 1888, S. 33.

Schon der erste Versuch mit den Aldehyden zeigte, dass wir endlich auf der richtigen Fährte waren.

Einwirkung von schwefliger Säure auf Aldehyde.

Schon seit langer Zeit sind die Doppelverbindungen der Aldehyde und Ketone mit den Alkalidisulfiten[1]) bekannt. Beide Arten von Verbindungen werden beim Erhitzen mit Säuren oder Alkalicarbonaten wieder in ihre Bestandtheile zerlegt. Hingegen ist über die Einwirkung von freier SO_2 auf Aldehyde und Ketone noch sehr wenig bekannt. Ich glaube, D. Mendelejeff[2]) war der erste, der eine ketonschweflige Säure durch directe Einwirkung von Oenanthol auf schweflige Säure darstellte und beschrieb. Neuerdings stellte auf dieselbe Art P. Boessneck[3]) die acetonschweflige Säure dar und erwähnt auch die Bildungsweise von aldehydschwefliger Säure durch Einwirkenlassen von SO_2 auf die Aldehyde. Nach letzterem Autor wird die SO_2 beim Einleiten in Aldehyde der Fettreihe unter starker Wärmeentwicklung vollständig absorbirt und die Absorption lässt erst dann nach, wenn ungefähr die entsprechenden molekularen Mengen des Gases aufgenommen worden sind. Bössneck glaubt, dass thatsächlich hierbei eine wirkliche chemische Verbindung entsteht. Soweit die Angaben, die in der Literatur hierüber zu finden waren.

Für mich war es von besonderem Interesse, das Verhalten dieser aldehydschwefligen Säure gegen verschiedene Reagentien kennen zu lernen, um sie mit den Reactionen unseres Schwefligsäure-Körpers zu vergleichen. Zu diesem Behufe stellte ich mir zunächst die aldehydschweflige Säure durch Einleiten von reiner SO_2 in eine 4procent. Acetaldehydlösung dar. Mit der raschen Absorption der eintretenden schwefligen Säure trat hierbei starke Erwärmung der Flüssigkeit auf. Nachdem die Absorption nachgelassen hatte, wurde der schweflige Säurestrom unterbrochen. Es war der Aldehydgeruch verschwunden, statt dessen trat ein eigenthümlicher, stechender, aber nicht unangenehmer Geruch auf. Es wurde zu dieser Flüssigkeit

[1]) Bertagnini, Ann. Chem. 85, 179 u. 268; Limpricht, das. 93, 238.

[2]) D. Mendelejeff, Petersb. Acad. Bull. XVII, 350 durch Ann. Chem. 110, 241.

[3]) P. Boessneck, Ber. 1888, S. 1906.

noch so viel 4procent. Aldehydlösung zugesetzt, bis wieder ein schwacher Aldehydgeruch bemerkbar wurde. Dies geschah, um etwaige vorhandene freie SO_2, die auf die später anzustellenden Reactionen hätte störend wirken können, ebenfalls in die Aldehydverbindung überzuführen. Diese Flüssigkeit, entsprechend verdünnt, zeigte nun genau dasselbe Verhalten zu den verschiedensten Reagentien, wie unser Schwefligsäure-Körper in den Weindestillaten uud in dem Weine selbst.

Leider war es mir nicht gelungen, den Schwefligsäure-Körper aus dem Weine rein abzuscheiden und ihm ganz besonders eigenthümliche Reactionen zu finden. Ich konnte daher den Beweis für die Identität des Schwefligsäure-Körpers des Weines mit der aldehydschwefligen Säure nur dadurch führen, dass ich erstens nachwies, dass beide Körper sich zu einer Reihe von Reagentien ganz gleich verhalten, und zweitens den im Weine und Weindestillate enthaltenen Schwefligsäure-Körper direct in SO_2 und Aldehyd zerlegte. Bereits früher S. 449 habe ich versucht nachzuweisen, dass der Schwefligsäure-Körper des Weines derselbe sei, wie derjenige des Weindestillats und führte dort auch die Gründe an, weshalb die meisten Reactionen in den Weindestillaten vorgenommen wurden. So auch hier, wo gezeigt werden soll, dass die beiden Körper, der Schwefligsäure-Körper in den Weindestillaten und die Aldehydschwefligsäure, sich zu einer Reihe von Reagentien gleich verhalten. Zum besseren Vergleiche führe ich in nachstehender Tabelle dieselben Reactionen mit einer reinen Schwefligsäurelösung an.[1])

Benützt wurden:

1. Eine schweflige Säurelösung, die in 100 Ccm. = 5,02 Milligrm. SO_2 enthielt.

2. Weindestillate, welche keine freie schweflige Säure enthielten, nach der Haas'schen Destillationsmethode in 100 Ccm. = 4,73 Milligrm. SO_2 aufwiesen.

3. Acetaldehydschweflige Säurelösung, welche, wie oben dargestellt, nach der Destillationsmethode in 100 Ccm. = 5,78 Milligrm. SO_2 ergab.

[1]) Ich hielt es für passend, um eventuellen Einwendungen zu begegnen, die zum Vergleich dienenden Lösungen von ziemlich gleicher Concentration zu nehmen; es zeigt die aldehydschweflige Säure natürlich in concentrirter Lösung dieselben Eigenschaften, nur im stärkeren Maasse.

gewandte eagentien	I. SO_2-Lösung	II. Alkoholdestillate		III. Aldehydschweflige Säure	
		Vor der Behandlung mit KOH	Nach der Behandlung mit KOH [1])	Vor der Behandlung mit KOH	Nach der Behandlung mit KOH [1])
+ Stärkelös.	Entfärbung	keine Entfärbung	Entfärbung	keine Entfärbung	Entfärbung
nsaures Kali	grüne Färbung	—	grüne Färbung	—	grüne Färbung
rbaryum [2])	—	—	—	—	—
$Cl_2 + NH_3$	Niederschlag	Niederschlag	Niederschlag	Niederschlag	Niederschlag
roprussid-natrium	in alkal. Lös. Reaction	Reaction	—	Reaction	Reaction
petersaures Silber	Niederschlag	keinen Niederschlag	Niederschlag	keinen Niederschlag	Niederschlag
petersaures ecksilber	bräunlicher Niederschlag	—	bräunlicher Niederschlag	—	bräunlicher Niederschlag
leizucker	sofort Niederschlag	nach u. nach Niederschlag	sofort Niederschlag	nach u. nach Niederschlag	sofort Niederschlag
leiessig	Trübung	starker Niederschlag	Trübung	starker Niederschlag	Trübung

Es ist demnach kein Zweifel, dass in den Weindestillaten wenn nicht wirklich aldehydschweflige Säure, so doch mindestens ein sehr ähnlich zusammengesetzter Körper vorkommt.[3]) Wenn es mir nun zu zeigen gelingt, dass in jedem geschwefelten Weine resp. in deren Weindestillaten Aldehyde nachzuweisen sind, so glaube ich den vollständigen Beweis für die Identität des Schwefligsäure-Körpers des Weines mit der aldehydschwefligen Säure erbracht zu haben.

Der Aldehydnachweis im Wein.

Wiewohl es keinem Zweifel unterlag, dass Aldehyde resp. Ketone normale Weinbestandtheile sind, da einerseits der Wein ein Produkt der Hefegährung ist, bei welcher bis jetzt die Bildung von Aldehyden und Ketonen stets beobachtet war, andererseits der Nachweis von Aldehyden und Ketonen im

[1]) Die zugesetzte Kalilauge wurde mit Schwefelsäure genau wieder neutralisirt.

[2]) Zu dieser Reaction wurde die Kalilauge mit Salzsäure neutralisirt.

[3]) Es könnte nur eine ketonschweflige Säure noch in Frage kommen.

Weine bereits geführt war[1]), so hielt ich es trotzdem für nothwendig, um die Identität unseres Schwefligsäure-Körpers mit der aldehydschwefligen Säure ganz zweifellos festzustellen, sowohl die oben erwähnten Weindestillate, als auch jene geschwefelten Weine, die in reichlicher Menge den Schwefligsäure-Körper enthielten, nochmals auf Aldehyde zu prüfen.

Noch ein weiterer Umstand veranlasste mich hierzu. In den letzten drei Jahren erschienen zahlreiche Arbeiten, die sich speciell mit dem Nachweis von Aldehyden und Ketonen beschäftigten; diese Arbeiten, welche auch gestatten, Schlüsse zu ziehen auf die Art des vorliegenden Aldehyds, resp. Ketons glaubte ich vortheilhaft bei meiner Prüfung des Weins auf in ihm enthaltene Aldehyde anwenden zu können.

Von den zahlreichen Reagentien, welche man zum Nachweis von Aldehyden in der Literatur angegeben findet, sind jedoch bei näherer Prüfung für die Verhältnisse, wie sie im Weine vorliegen, nur einige wenige anwendbar gewesen, indem viele nicht die nöthige Schärfe aufwiesen.

Zum Nachweise wurden von je 200 Ccm. der verschiedensten geschwefelten Weine ca. 20 Ccm. abdestillirt und der Reihe nach mit nachstehenden Reagentien geprüft, wobei folgende Erscheinungen auftraten:

Salzsaures Phenylhydrazin[2]): sogleich keine Ausscheidung, nach 6 Stunden zahlreiche ölige Tröpfchen und einige kleine Kryställchen.

Guyon's Reagens[3]): starke violette Färbung.

Salzsaures Metaphenylendiamin[4]): deutliche Gelbfärbung.

Ammoniakalische Silberlösung, nach B. Tollens[5]) bereitet: starke Reduction.

Resorcin und Salzsäure[6]): nach 12 Stunden in 100 Ccm. Wasser geschüttet; schwache Ausscheidungen.[7])

---

[1]) Acetaldehyd im Weine: Magne Lahens, Journ. d. pharm. [3] 27, 37, durch Maumané Traité du Travail des vins 1874, S. 93. Brockhaus, Repert. d. analyt. Chem. 1882, 2, 363. C. Weigel, oenolog. Jahresb. 1882, S. 126. — Glycol im Weine: A. Henninger, oenolog. Jahresb. 1882, S. 126. — Furfurol im Weine: K. Förster, Ber. 15, 322.

[2]) E. Fischer, Ber. 17, 572.

[3]) Compt. rend. 1887, S. 105.

[4]) Windisch, Z. anal. Chem. 27, 514.

[5]) Ber. 15, 1629.

[6]) Michael u. Ryder, Am. J. 9, 134, durch Z. anal. Chem. 27, 513.

[7]) Bei der vergleichsweisen Prüfung mit verdünnten Aldehydlösungen zeigte diese Art des Nachweises nur geringe Empfindlichkeit. Sie wurde trotzdem ausgeführt, weil diese Reaction nur den Aldehyden eigen ist.

Diese Reactionen traten bei sämmtlichen darauf untersuchten Weinen auf. Nur manchmal blieben die kleinen Kryställchen bei der Phenylhydrazinprobe aus (Abwesenheit von Ketonen, wahrscheinlich Furfurol.) Es lässt sich demnach mit Bestimmtheit sagen, dass in den zur Untersuchung gelangten Weinen stets Aldehyde von einbasischen Säuren und nur spurenweise Ketone vorhanden waren.

Aldehydschweflige Säure als normaler Bestandtheil der geschwefelten Weine.

Es war mithin der Identitätsnachweis des Schwefligsäure-Körpers des Weines mit der aldehydschwefligen Säure geführt. Da nun in jedem bisher zur Untersuchung gelangten geschwefelten Weine die aldehydschweflige Säure nachgewiesen werden konnte, so ist dieselbe ein normaler Bestandtheil der geschwefelten Weine.

Ich gebe hier noch einmal kurz die bisher ermittelten Eigenschaften derselben wieder: Die Aldehydschwefligsäure bildet sich beim Zusammenbringen von SO_2 und Aldehyd unter beträchtlicher Erwärmung. Ueber die Constitution derselben etwas Bestimmteres anzugeben, ist mir nicht möglich, da in dieser Richtung vorgenommene Versuche noch des Abschlusses harren. Die Aldehydschwefligsäure ist eine farblose Flüssigkeit von nicht unangenehmem Geruch. Beim Erhitzen, wie auch durch starke Mineralsäuren im concentrirten Zustande wird sie in SO_2 und Aldehyd zerlegt. Ebenso setzten alkalisch reagirende Körper die SO_2 in Freiheit unter gleichzeitigem Verharzen des Aldehyds.

Verdünnte starke Säuren, sowie schwache Oxydationsmittel sind ohne Einwirkung.

Die Bestimmung der freien, Gesammt- und Aldehydschwefligsäure im Weine durch directe Titration mit Jod.

Die in dem vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Eigenschaften der Aldehydschwefligsäure lassen deutlich erkennen, welcher Weg zur directen quantitativen Bestimmung der schwefligen Säure im Weine eingeschlagen werden muss. Es ist klar, dass man die SO_2 aus dem Weine durch directe Verseifung

der darin enthaltenen Aldehydschwefligsäure mit Kalilauge und nachfolgendes Ansäuern in Freiheit setzen und im Wein direct mit Jod titriren kann, allerdings vorausgesetzt, dass einerseits die Umsetzung der Aldehydschwefligsäure quantitativ vor sich geht und andererseits die nichtflüchtigen Jod aufnehmenden Verbindungen des Weines unschädlich gemacht werden können. Letzteres setzt aber vor allem die nähere Kenntniss derselben voraus. Zur Entscheidung dieser Frage wurden der Reihe nach sämmtliche bis heute bekannten normalen Bestandtheile des Weines auf ihr Jodabsorptionsvermögen geprüft. Diese Versuche zeigten, dass nur der rothe und weisse Weinfarbstoff, Tannin und Eiweiss[1]) bestimmbare Mengen von Jod aufnehmen. Man kann sich hiervon sehr leicht überzeugen, indem man einen ungeschwefelten oder nur schwach geschwefelten Rothwein (Rothweine kommen sehr häufig ungeschwefelt vor) mit Thierkohle behandelt, abfiltrirt, das Filtrat mit etwas Stärkelösung versetzt und nun verdünnte Jodlösung zutröpfeln lässt. Es wird der erste Tropfen schon Blaufärbung hervorrufen, während der Rothwein vor der Behandlung mit Thierkohle (zum Erkennen des Umschlags ist derselbe mit Wasser zu verdünnen) ganz bedeutende Mengen von Jod absorbirt.

In manchen Weinen konnte ausser den obigen jodabsorbirenden Verbindungen noch ein weiterer Körper, dem die Eigenschaft Jod aufzunehmen zukommt, constatirt werden. Derselbe kommt allerdings nur in ganz geringen Mengen vor, so dass er für unsere Verhältnisse kaum eine Rolle spielen kann. Dieser Körper scheint seinem chemischen Verhalten nach eine Glyconsäure zu sein. Ich behalte mir vor, demnächst näheres darüber zu berichten. Von diesen vier jodabsorbirenden Körpern kommen nur Tannin und Weinfarbstoff in erheblichen Mengen im Weine vor, Eiweiss und jener vierte Körper nur spurenweise, sehr oft fehlen die letzteren ganz und gar.

Bei der näheren Prüfung auf die Jodabsorption kommen daher nur Tannin und Weinfarbstoff in Betracht. Es zeigte sich hierbei, dass das Absorptionsvermögen dieser beiden Körper

[1]) Wie bereits bekannt.

durch kohlensaure Alkalien vergrössert, durch Säuren, insbesondere Mineralsäuren die Aufnahme verringert, richtig gesagt, verzögert wird. Letzterer Umstand war für die Bestimmung der schwefligen Säure durch directe Titration von ganz bedeutender Tragweite, denn nur dadurch wurde es möglich, diese Art der Bestimmung zu einer exacten Methode auszubilden.

Wie ich oben gezeigt habe, können bei der Titration des Weines mit einer Jodlösung 3 Phasen unterschieden werden. Aus den bisher berichteten Versuchen lassen sich nun dieselben wie folgend erklären:

In der 1. Phase — Titration bis zur 1. Bläuung — wird die Schwefligsäure oxydirt.

In der 2. Phase — Titration bis zur 2. Bläuung — nehmen der Weinfarbstoff und das Tannin Jod auf. In dem Masse nun, als Jodwasserstoffsäure gebildet wird, verzögert sich die Jodaufnahme des Tannins und wenn ein bestimmtes Verhältniss zwischen Jodwasserstoffsäure und Tannin vorhanden ist, tritt die 3. Phase ein.

Versetzt man aber denselben Wein mit einigen Cubikcentimetern verdünnter Schwefelsäure, so tritt nach der 1. Phase sogleich die 3. Phase auf. Das heisst, nachdem die Schwefligsäure oxydirt ist, bleibt die Blaufärbung der Jodstärke 2—3 Minuten bestehen, um erst nach diesem Zeitraume zu verbleichen. Durch diese Verzögerung der Jodaufnahme des Tannins resp. Weinfarbstoffs ist aber der Endpunkt der Oxydation der Schwefligsäure im Weine genau fixirt.

Als beste Säure hierzu erwies sich die Schwefelsäure in einer Concentration von 1 : 3 und im Verhältniss von 5 Ccm. dieser Säure auf 50 Ccm. Wein.[1])

50 Ccm. eines ungeschwefelten Weissweines mit etwas Stärkelösung versetzt und mit $^1/_{50}$ N.-Jodlösung titrirt, verbrauchten bis zum Eintritt der 2. Bläuung 5 Ccm. Jodlösung, wobei nach $1^1/_2$ Minute die Blaufärbung der Jodstärke verschwand.

50 Ccm. desselben Weines mit 5 Ccm. Schwefelsäure (1 : 3) und etwas Stärkelösung versetzt, ergaben schon nach 2 Tropfen $^1/_{50}$-N.-Jodlösung eine Blaufärbung, die 2 Minuten bestehen blieb.

Es sei aber auch nicht verschwiegen, dass bei manchen Weinen (ich beobachtete bis jetzt vielleicht 10) trotz des

[1]) Durch diese Menge Säure findet noch keine Zersetzung der Aldehydschwefligsäure statt.

Schwefligsäurezusatzes die Blaufärbung der Jodstärke schon nach $^1/_2$ Minute wieder verschwand, doch ist dieses Bestehenbleiben völlig hinreichend, um mit Sicherheit das Ende der Schwefligsäureoxydation anzuzeigen.

Nachdem es mir so gelungen war, den störenden Einfluss der jodabsorbirenden Bestandtheile des Weines zu beseitigen, konnte ich zu dem Versuche über die quantitative Zersetzung der Aldehydschwefligsäure des Weines durch Kalilauge schreiten. Dieselbe konnte auf zweierlei Weise festgestellt werden:

1. Durch Bestimmung der Schwefligsäure, welche durch Kalilauge aus einer bekannten Menge einer Aldehydschwefligsäure freigemacht wurde.

2. Durch Vergleich der nach Haas im Weine gefundenen Schwefligsäuremenge mit der nach Behandlung des Weines mit Kalilauge durch Titration gefundenen Menge.

Ich wählte hierzu die 2. Art des Nachweises, denn einmal war dies der viel einfachere Weg, der ziemlich schnell zum Ziele führen musste, und dann war durch eine eventuelle Uebereinstimmung der beiden Methoden sogleich die Frage der Bestimmung der freien Schwefligsäure (resp. der SO_2, welche als Salz im Weine vorhanden ist) entschieden. Es wird nämlich nach der Behandlung des geschwefelten Weines mit Kalilauge in demselben durch directe Titration im Weine, wie später noch ausführlich begründet werden wird, die Gesammtschwefligsäure, sowohl freie wie an Aldehyd gebundene, gefunden.

Bevor ich jedoch zu dem endgiltigen Vergleiche der beiden Methoden überging, schien es mir nothwendig, die Haas'sche Methode einer eingehenden Prüfung zu unterwerfen, da nach ihr in ein und demselben Weine vorgenommene Bestimmungen oft Differenzen von 1 Milligrm. SO_2 und mehrere Male darüber aufwiesen.

Auch List[1]) führt gelegentlich zwei Bestimmungen in ein und demselben Weine an, die ebenfalls um 1 Milligrm. SO_2 differiren. Er fand nämlich 0,0150 Grm. und 0,0160 Grm. SO_2 in 100 Ccm. ein und derselben Probe.

Bei dem Vergleiche zweier Methoden, wobei es sich nur um die Bestimmung geringer Mengen eines Körpers handelt,

[1]) List, Bericht über die 7. Vers. d. fr. Vereinig. d. b. Vert. 1889, S. 11.

übersteigt 1 Milligrm. aber bereits die zulässige Fehlergrenze. Es musste demnach zuerst die Fehlerquelle der Controllmethode genau bekannt sein, erst dann konnte aus einem Vergleich der beiden Methoden ein richtiger Schluss gezogen werden. Die Haas'sche Methode war allerdings wiederholt von den verschiedensten Seiten geprüft und als zuverlässig anerkannt. (Doch forderte ich von ihr eine bedeutend grössere Genauigkeit, wie bisher geschehen ist, welche ich für den Vergleich nöthig erkannte.) Trotzdem schienen mir insbesondere zwei Momente, welche bei der Prüfung der Haas'schen Methode noch keine genügende Berücksichtigung gefunden hatten, einer näheren Untersuchung werth. Dies waren

1. die Beschaffenheit der benutzten Kohlensäure,
2. die Fehlerquelle bei der Schwefelsäurebestimmung als schwefelsaurer Baryt.

1. Gewöhnlich wird im Laboratorium die Kohlensäure aus Marmor und Salzsäure entwickelt. Nun ist es eine bekannte Thatsache, dass selbst bei Anwendung von ausgekochtem Marmor[1]) der sich entwickelnden Kohlensäure geringe Mengen Sauerstoff beigemengt sind; ferner kann die Kohlensäure Spuren von schwefelhaltigen flüchtigen Verbindungen (H_2S) enthalten, welche von einer Verunreinigung des Marmors mit schwefelhaltigen organischen Substanzen oder von Schwefeleisen herrühren. Die Verunreinigung mit Sauerstoff kann eine Oxydation der Schwefligsäure zu Schwefelsäure bewirken, ehe die Schwefligsäure noch mit der Jodlösung in Berührung gekommen ist und dadurch einen Verlust herbeiführen, während andererseits etwa beigemengter Schwefelwasserstoff durch die Jodlösung zu Schwefelsäure oxydirt wird und dadurch das Endresultat erhöht.[2])

Diese beiden Fehlerquellen können sich allerdings annähernd compensiren. Doch meine ich, dass insbesondere die letztere bei genauen Bestimmungen eine Berücksichtigung zu

[1]) von der Pfordten, Ann. Chem. 228, 112.

[2]) So konnten in 5 Marmorproben verschiedenen Ursprungs in dreien nach der Zersetzung mit Salzsäure und Durchleiten des sich entwickelnden Kohlensäurestroms durch eine Jodlösung, trotz der vorgelegten Waschflasche, nach Verjagung des Jods geringe Mengen Schwefelsäure nachgewiesen werden.

finden hat, da sich dieselbe durch Waschen der Kohlensäure mit einer verdünnten Permanganatlösung leicht vermeiden lässt und es nicht ausgeschlossen ist, dass auch grössere Mengen solcher Schwefelverbindungen im Marmor einmal vorkommen können. Unter gewöhnlichen Verhältnissen sind die beiden Fehler auf das Endresultat von nicht allzu grossem Einfluss, indem sie nur Bruchtheile eines Milligramms ausmachen.

Von viel grösserem Einfluss auf das Endresultat sind die Fehler, welche durch die Schwefelsäurebestimmung als schwefelsauren Baryt verursacht werden. Wie allgemein bekannt ist, erfordert der gefällte schwefelsaure Baryt nach dem Glühen eine nochmalige Reinigung, um dadurch mit demselben verbundene oder mitgerissene Verbindungen zu entfernen.

R. Fresenius[1]) gebührt das Verdienst, zuerst auf die bedeutende Fehlerquelle der Schwefelsäurebestimmung hingewiesen und Vorschläge zur Behandlung behufs Reinigung des Baryumsulfats gemacht zu haben. Nach ihm beschäftigte sich noch eine ganze Reihe namhafter Forscher mit dieser Frage, wobei ich nur kurz auf die Literatur verweisen will.[2]) Die Ergebnisse dieser Arbeiten lassen sich kurz dahin zusammenfassen, dass mit dem Baryumsulfat immer geringe, wechselnde Mengen Baryumchlorid und eventuell auch Alkalien, Eisensalze u. a. m. mitgerissen werden und dass das gefällte Baryumsulfat nach dem Glühen wiederholt mit verdünnter Salzsäure auszuwaschen ist.

Neuerdings hat nun C. W. Marsh[3]) vorgeschlagen, den geglühten Niederschlag stets mit Schwefelsäure zu behandeln, um das durch Reduction durch die Filterkohle entstandene Schwefelbaryum wieder in schwefelsauren Baryt überzuführen. Die Reduction des Baryumsulfats soll im bedeckten Tiegel zweimal so gross sein, als im offenen.

Bei dem sich heute mehr und mehr einbürgernden Verfahren, die Niederschläge womöglich mit dem Filter feucht in

---

[1]) Z. anal. Chem. 9, 52. [2]) Kretschy, das. 15, 43; G. Brügelmann, das. 16, 22; R. Bunsen, das. 10, 396; R. Fresenius, 19, 56; B. Schulze, JB. Wagn. 1882, S. 264; Hager, dessen Untersuchungen, 2. Aufl. 1, 711.

[3]) The Journal anal. Chem. 1889, 3, durch Chemikerzeitung 1889, Nr. 21. Repert., S. 171.

den Platintiegel zu bringen und über der Flamme darin direct zu trocknen, geschieht es nur zu häufig, dass bei bedecktem Tiegel das Filter verkohlt und dadurch die Reduction des schwefelsauren Baryts, wie Marsh zeigte, vergrössert wird.

Thatsächlich hatte ich wiederholt Gelegenheit, diese Reduction zu beobachten, indem beim Behandeln des Baryumsulfats mit Salzsäure deutlich Schwefelwasserstoffgeruch auftrat.

Es ist klar: Wird ein solcher, Schwefelbaryum enthaltender Baryumsulfat-Niederschlag nach der heute allgemein gebräuchlichen Methode mit Salzsäure gereinigt, so muss ein bedeutender Fehler entstehen, da das durch die Salzsäure zersetzte Schwefelbaryum als Baryumchlorid in Lösung geht. Die erhaltenen Resultate müssen daher zu niedrig ausfallen. Andererseits schien mir der Vorschlag von Marsh, den geglühten Niederschlag mit Schwefelsäure zu behandeln, deshalb nicht vortheilhaft, weil stets der schwefelsaure Baryt hartnäckig Baryumchlorid zurückhält, welches erst nach dem Glühen auswaschbar wird. Wird nun der Niederschlag nach dem Glühen mit Schwefelsäure behandelt, so wird dieses Baryumchlorid als Baryumsulfat mit bestimmt. Die Resultate müssen dadurch zu hoch ausfallen.

Diese Uebelstände der Reinigung lassen sich aber sehr vortheilhaft durch nachstehendes Verfahren beseitigen: Der geglühte Niederschlag wird im Platintiegel mit soviel schwefelsäure- und rückstandfreiem Bromwasser versetzt, bis die Flüssigkeit stark gelb ist. Hierauf wird auf dem Wasserbade das Brom verjagt und 1—2 Tropfen Salzsäure zugesetzt, noch einige Zeit damit erwärmt und nun erst nach Fresenius[1]) verfahren. Durch diese Art der Reinigung wird sämmtliches Schwefelbaryum in Baryumsulfat umgewandelt. Die Schwefelsäurebestimmung wird dadurch auch nicht im Geringsten complicirter und die dadurch erhaltenen Resultate sind zuverlässig und sehr zufriedenstellend.

Ich gebe in nachstehender Tabelle eine Zusammenstellung der Resultate von Schwefelsäurebestimmungen, wie sie nach den verschiedensten Reinigungsverfahren erhalten wurden.

---

[1]) Fresenius, Lehrb. der quantit. Analyse. 6. Aufl. 1, 391.

Columne I zeigt das Gewicht des $BaSO_4$ nach dem 1. Glühen; also ohne jegliche Reinigung.

Columne II giebt das Gewicht des $BaSO_4$ nach dem Behandeln mit Salzsäure, nach dem von R. Fresenius gemachten Vorschlag.

Columne III führt das Gewicht des $BaSO_4$ nach dem Behandeln mit Schwefelsäure an, nach Marsh.

Columne IV zeigt das Gewicht des $BaSO_4$ nach der Behandlung mit Bromwasser und Salzsäure.

Zu diesen Versuchen diente eine rückstandfreie verdünnte Schwefelsäure, welche genau auf Kaliumtetraoxalat bei 17,5° mit Phenolphtalein als Indicator gestellt war. Das Kaliumtetraoxalat, welches hierbei als Urmaass galt, war verschiedene Male auf seine Reinheit geprüft.

Von dieser Schwefelsäure wurden je 5 Ccm. = 0,02494 Grm. H_2SO_4 entsprechend = 0,05933 Grm. $BaSO_4$, mit 100 Ccm. über Baryumchlorid destillirtem Wasser und 3 Tropfen conc. Salzsäure versetzt, zum Sieden erhitzt und mit je $^1/_2$ Ccm. halb kalt gesättigter Baryumchloridlösung gefällt. Nach 24 Stunden wurde abfiltrirt, mit heissem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaction ausgewaschen, das Filter feucht in den Platintiegel gebracht, bei aufgelegtem Deckel verbrannt, geglüht, gewogen und hierauf, wie oben angegeben, den verschiedenen Reinigungsverfahren unterzogen.

Nr.	Gewicht des $BaSO_4$-Niederschlags nach dem 1. Glühen I.	Gewicht des $BaSO_4$-Niederschlags nach dem Behandeln mit HCl II.	Gewicht des $BaSO_4$-Niederschlags nach dem Behand. mit H_2SO_4 III.	Gew. des $BaSO_4$-Niederschlags nach dem Behand. mit Bromwasser u. HCl IV.
1.	0,0607 Grm.	0,0591 Grm.	—	—
2.	0,0573 „	0,0472 „	—	—
3.	0,0597 „	0,0558 „	—	—
4.	0,0602 „	0,0580 „	—	—
5.	0,0598 „	—	0,0603 Grm.	—
6.	0,0593 „	—	0,0601 „	—
7.	0,0596 „	—	0,0602 „	—
8.	0,0608 „	—	0,0610 „	—
9.	0,0607 „	—	—	0,0595 Grm.
10.	0,0602 „	—	—	0,0590 „
11.	0,0573 „	—	—	0,0595 „
12.	0,0587 „	—	—	0,0593 „
13.	0,0600 „	—	—	0,0594 „

Es wurden demnach im Mittel gefunden:

Mit Kaliumtetraoxalat = 0,05933 Grm. $BaSO_4$.	Nach d. Behand. mit HCl = 0,05502 Grm. $BaSO_4$.	Nach d. Behand. mit H_2SO_4 = 0,0606 Grm. $BaSO_4$.	Nach d. Behand. m. Brom + HCl = 0,05934 Grm. $BaSO_4$.
Differenzen im Mittel. Ausgedrückt in Proc.	= — 7,3 %	= +2,1 %	= +0,01 %
Grösste Differenz	= —20,4 %	= +2,9 %	= +0,29 %
Kleinste Differenz	= — 0,4 %	= +1,3 %	= —0,57 %

Diese Zahlen zeigen deutlich die Vortheile des Reinigungsverfahrens mit Bromwasser und Salzsäure.

Nachdem so die Fehlerquelle der Haas'schen Methode, welche in der Reinigung des schwefelsauren Baryts lag, beseitigt war, gelang es auch, sehr schön übereinstimmende Bestimmungen der schwefligen Säure nach derselben zu erhalten, wodurch sie erst zur Controllmethode geeignet gemacht wurde. — Es wurde nämlich nach Haas in ein und demselben Weine erhalten:

1.	0,0110 Grm. SO_2 in 100 Ccm. Wein	Den Kohlensäurestrom nur durch Wasser gewaschen.
2.	0,0109 „ „ „ 100 „ „	
3.	0,0111 Grm. SO_2 in 100 Ccm. Wein	Den Kohlensäurestrom durch eine $KMnO_4$-Lösung gewaschen.
4.	0,0113 „ „ „ 100 „ „	
5.	0,0112 „ „ „ 100 „ „	
6.	0,0113 Grm. SO_2 in 100 Ccm. Wein	Den Kohlensäurestrom durch eine $KMnO_4$-Lösung und durch eine Chromchlorürlösung (behufs Sauerstoffabsorption nach v. d. Pfordten[1]) gereinigt.
7.	0,0115 „ „ „ 100 „ „	

Die quantitative Zersetzung der aldehydschwefligen Säure im Weine durch Kalilauge.

Nachdem es gelungen war, die gewichtsanalytische Bestimmung der schwefligen Säure mit dem nöthigen Maasse der Genauigkeit auszustatten, konnte an die Erledigung dieser Frage gegangen werden. Ich will hier gleich bemerken, dass die Zersetzung der aldehydschwefligen Säure mit Kalilauge quantitativ verläuft und dass demnach die folgenden Versuche zugleich die Beleganalysen für die Methode zur quantitativen Bestimmung der gesammtschwefligen Säure durch directe Titration darstellen.

[1]) von der Pfordten, Ann. Chem. 238, 112.

Die Art der Ausführung, welche ich hier wiedergebe, hat sich im Laufe der Untersuchung als die praktischste ergeben und ist deren stricte Einhaltung eine wesentliche Bedingung für die Genauigkeit der zu erhaltenden Resultate.

Zu ca. 25 Ccm. möglichst kohlensäurefreier N.-Kalilauge wurden in einem ungefähr 250 Ccm. fassenden Kölbchen 50 Ccm. Wein mit einer Pipette so eingebracht, dass die Pipettenspitze während des Auslaufens immer in die Kalilauge eintauchte. Nachdem zur vollständigen Mischung der Flüssigkeiten einige Male vorsichtig umgeschwenkt war, lies ich die Kalilauge einige Zeit (10—15 Minuten) auf den Wein einwirken. Nach Ablauf dieser Zeit wurden 10 Ccm. verdünnte Schwefelsäure (1 : 3) vorsichtig zugesetzt und nach Zusatz von einigen Tropfen Stärkelösung mit $^1/_{50}$ N.-Jodlösung ziemlich rasch unter Umschwenken des Kölbchens titrirt, bis die Blaufärbung der Jodstärke einige Zeit bestehen blieb.

Die Ausführung der Haas'schen Methode geschah in 100 Ccm. Wein, genau nach Vorschrift. Nur wurde dabei die eingeleitete Kohlensäure durch eine verdünnte Kaliumpermanganatlösung gewaschen, ferner der schwefelsaure Baryt nach dem S. 465 angegebenen Verfahren gereinigt.

Vers.-Nr.	Weinsorte	Gramme SO_2, nach der Zersetzung mit KOH titrirt	Gramme SO_2 nach Haas bestimmt	Differenz
		Grm. in 100 Ccm.	Grm. in 100 Ccm.	Grm. SO_2
37.	Niederolmer 1887	0,00426	0,004196	+0,00030
38.	—	0,00114	0,00114	±0,00000
39.	Vondersheimer 1887	0,01435	0,01393	+0,00042
40.	Zornheimer 1886	0,01048	0,01101	−0,00053
41.	Endesheimer 1888	0,00729	0,00769	−0,00040
42.	Niederolmer 1887	0,00411	0,00398	+0,00013
43.	Geisenheimer 1888	0,00617	0,00617	±0,00000
44. 45.	Heinfelder 1888	0,00086	0,00079	+0,00007
46.	Musbacher 1886	0,01514	0,01488	+0,00026
47.	Hahnheimer 1887	0,00903	0,00943	−0,00040

Aus dem Vergleiche dieser nach den beiden verschiedenen Methoden erhaltenen vollkommen übereinstimmenden Resultate war mithin die quantitative Zersetzung der aldehydschwefligen Säure durch Kalilauge klar erwiesen. Aber dadurch war auch die Methode gegeben, um auf eine einfache, schnelle und sichere Weise die gesammtschweflige Säure im Weine zu bestimmen.[1])

[1]) Die Bestimmung der Aldehyde im Weine lässt sich auf ein ähnliches Princip gründen, und behalte ich mir vor, demnächst darüber zu berichten.

Ich sage „die gesammtschweflige Säure" deshalb, weil in den meisten Weinen nicht alle Schwefligsäure als aldehydschweflige Säure vorhanden ist, wenn auch die von mir bis jetzt untersuchten Weine znm grössten Theil die schweflige Säure an Aldehyd gebunden enthielten. Ein geringer Theil der schwefligen Säure ist stets im freien Zustande oder in Verbindung mit Alkalien vorhanden.

Versetzt man nämlich 50 Ccm. irgend eines Weines mit 5 Ccm. verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) und etwas Stärkelösung, so ist schon nach den vorhergehenden Versuchen der Schluss gerechtfertigt, dass der Verbrauch von Jod bis zum Eintritt der 1—3 Minuten bestehen bleibenden Blaufärbung nur auf Rechnung der schwefligen Säure zu setzen ist. Die im Weine vorhandenen jodabsorbirenden Körper, ausser der schwefligen Säure, sind durch den Zusatz von Schwefelsäure unschädlich gemacht (wenigstens für die Dauer der Titration). Die aldehydschweflige Säure wird, wie oben gezeigt wurde, von Jod nicht oxydirt. Es ist deshalb der Jodverbrauch bei der directen Titration des Weins nach dem Zusatz von Schwefelsäure nur zu erklären durch die Anwesenheit freier schwefliger Säure.[1])

Die nach der Behandlung des Weins mit Kalilauge durch Titration gefundene Menge schweflige Säure, welche, wie gezeigt wurde, mit der nach der Haas'schen Methode gefundenen genau übereinstimmt, stellt demnach die gesammte im Weine vorhandene schweflige Säure dar, aus der sich nach Abzug der freien schwefligen Säure die Menge der an Aldehyd gebundenen schwefligen Säure ergiebt. Ich unterscheide demnach in dem Weine:

1. Freie schweflige Säure;
2. Aldehydschweflige Säure;
3. Gesammtschweflige Säure, als deren Summe.

Zur Ausführung dieser Bestimmungen sind nöthig:

1. Eine ca. $^1/_{50}$ N.-Jodlösung. Ich bereite dieselbe vortheilhaft aus einer ca. $^1/_{10}$ N.-Jodlösung, dargestellt durch Auflösen von 12,7 Grm. Jod mit Hilfe von 40 Grm. Jodkalium und wenig Wasser in einem Literkolben. Nach der vollständigen Lösung des Jods wird zur Marke mit Wasser aufgefüllt.

---

[1]) Ich schliesse in „freier schwefliger Säure" auch diejenige SO_2 ein, die an Alkalien gebunden ist, im Gegensatz zur aldehydschwefligen Säure.

2. Eine unterschwefligsaure Natriumlösung, welche ca. 5 Grm. $Na_2S_2O_3 + 5aqu.$ im Liter enthält.

3. Stärkelösung. Am besten verwendet man hierzu wasserlösliche Stärke von Trommsdorff.

4. Sublimirtes Jod, zum Einstellen der unterschwefligsauren Natriumlösung.

5. Eine Kalilauge, welche ca. 56 Grm. möglichst kohlensäurefreies KOH im Liter enthält und endlich

6. Eine Schwefelsäure 1 : 3.

Der Ausführung der Bestimmung hat das Einstellen der Jodlösung vorauszugehen, zu dem ich nur einiges bemerken will.

Am zweckmässigsten macht man 3 Einwägungen von ungefähr 0,1 Grm. Jod und titrirt in ganz schwach schwefelsaurer Lösung, da das meiste Jodkalium des Handels geringe Mengen freier oder kohlensaurer Alkalien enthält, welche bei dieser Art der Titration unschädlich gemacht werden. Von diesen 3 Titerstellungen nimmt man das arithmetische Mittel als Jodwerth der unterschwefligsauren Natriumlösung, mit welcher man wieder mit 3 Bestimmungen die Jodlösung einstellt. Die in 1 Ccm. Jodlösung enthaltene Jodmenge mit 0,2525 multiplicirt giebt dessen Schwefligsäurewerth.

Die Ausführung dieser Bestimmungen selbst geschieht wie folgt:

Bestimmung der freien schwefligen Säure.

In einem ca. 100 Ccm. haltenden Kölbchen mit nicht zu engem Halse wird durch 10 Minuten ein Kohlensäurestrom geleitet, hierauf aus der frisch entkorkten Weinflasche 50 Ccm. Wein abpipettirt, in das Kölbchen einfliessen gelassen, 5 Ccm. der verdünnten Schwefelsäure (1 : 3) und etwas Stärkelösung zugesetzt und ziemlich rasch, jedoch vorsichtig, die $^1/_{50}$ Normal-Jodlösung unter Umschwenken zugetröpfelt, bis die Blaufärbung der Jodstärke nach 4—5maligem Umschwenken bestehen bleibt und selbst dann noch einige Zeit anhält. Dies ist der Endpunkt der Titration.

Aus der Beschreibung derselben könnte man den Schluss ziehen, dass das Erkennen des Endpunktes ziemlich schwierig und vor allem zu subjectiv ist. Dem ist aber nicht so. Wer einmal 2—3 Versuche gemacht hat, wird ohne Erforderniss von allzu grosser Aufmerksamkeit bei zwei aufeinander folgenden Bestimmungen in ein und derselben Probe um 0,1 Ccm. der Jodlösung kaum in Zweifel sein. Sollte man übertitrirt haben, so ist ein Zurückmessen mit unterschwefligsaurem Natrium nicht statthaft. Es muss dann eine neue Bestimmung

vorgenommen werden. Aus der verbrauchten Anzahl Cubikcentimeter der Jodlösung ergiebt sich die Menge freier Schwefligsäure im Weine.

Bestimmung der gesammtschwefligen Säure.

In einem ca. 200 Ccm. fassenden Kölbchen werden 25 Ccm. Kalilauge von der oben angegebenen Stärke gebracht und 50 Ccm. Wein so zufliessen gelassen, dass die Pipettenspitze während des Auslaufens in die Kalilauge eintaucht. Nun lässt man die Kalilauge einige Zeit auf den Wein einwirken, es genügen 10—15 Minuten, setzt nach diesem Zeitraume 10 Ccm. der Schwefelsäure (1 : 3) und etwas Stärkelösung zu und titrirt, wie oben bei der Bestimmung der freien schwefligen Säure angegeben ist.

Bestimmung der aldehydschwefligen Säure.

Aus der Differenz der freien und gesammtschwefligen Säure ergiebt sich die Menge SO_2, welche als aldehydschweflige Säure im Weine enthalten ist.

Diese Bestimmungen lassen sich bei allen geschwefelten Weissweinen in der kürzesten Zeit ausführen.

Es gelingt auch, den Farbenumschlag der Jodstärke in nicht zu intensiv gefärbten Rothweinen zu beobachten, sobald dieselben mit der gleichen Menge ausgekochtem Wasser versetzt werden. Doch empfiehlt es sich als besser, die Gesammtschwefligsäurebestimmung nach der von mir angegebenen Destillationsmethode auszuführen. Allerdings muss man sich dann mit der Bestimmung der gesammtschwefligen Säure begnügen.

Versuche, welche ich anstellte, die freie schweflige Säure eventuell in Rothweinen durch Ueberführung in schwer lösliche Metallverbindungen zu bestimmen, scheiterten theils an der leichten Oxydirbarkeit dieser Salze, theils an der nicht vollständigen Unlöslichkeit derselben.

Bestimmungen der schwefligen Säure in Rothweinen werden aber nur sehr selten nöthig sein, da im Allgemeinen Rothweine, namentlich aus Rücksicht auf die Farbe, nicht geschwefelt zu werden pflegen.

Ich führe hier, um Wiederholungen zu vermeiden, keine weiteren Belege für die Richtigkeit dieser Methode an, sie sind

vollständig in den vorhergehenden Versuchen enthalten; ich beschränke mich darauf, an einigen Weinen zu zeigen, wie die Bildung der aldehydschwefligen Säure im Weine fortschreitet. Es wurden 1—2 Lit. der unten angegebenen Weine mit einer gemessenen Menge schwefligen Säure versetzt, hierauf die freie und aldehydschweflige Säure bestimmt und die Weine in mit Kohlensäure gefüllte, dunkle Flaschen abgefüllt, verkorkt und wohl versiegelt aufbewahrt. Nach verschiedenen in der Tabelle angegebenen Zeiträumen wurde je eine Flasche geöffnet und die freie und gesammtschweflige Säure gemessen.

Sorte und Ursprung des Weines	Tag der Untersuchung	In 100 Ccm. Wein: freie SO_2 oder an Alkalien gebundene	Gesammt SO_2, bestimmt durch Titration nach der Behandl. mit KOH direct im Weine	Aldehydschwefl. Säure
		Grm.	Grm.	Grm.
Geisenheimer 1888	24. April 1889	0,0273	0,0334	0,0061
	15. Mai 1889	0,0176	0,0287	0,0111
	31. Mai 1889	0,0126	0,0241	0,0115
	4. Juli 1889	0,0104	0,0227	0,0118
Zornheimer 1886	25. April 1889	0,0350	0,0437	0,0087
	31. Mai 1889	0,0227	0,0377	0,0150
	4. Juli 1889	0,0220	0,0385	0,0165
Heinfelder 1888	26. April 1889	0,0142	0,0148	0,0006
	1. Juni 1889	0,0080	0,0113	0,0033
	4. Juli 1889	0,0062	0,0104	0,0042
Vondersheimer 1887	1. Mai 1889	0,0081	0,0211	0,0130
	1. Juni 1889	0,0026	0,0165	0,0139
	4. Juli 1889	0,0025	0,0187	0,0162

Bei Betrachtung der Tabelle entnimmt man zunächst, dass nach Verlauf des ersten Monats nach dem Zusatze der SO_2 die Hauptmenge aldehydschweflige Säure gebildet wurde, was auf die Bindung der schwefligen Säure durch den im Weine enthaltenen fertig gebildeten Aldehyd zurückzuführen ist. Nach diesem Zeitraume nimmt die Bildung der aldehydschwefligen Säure ab, es werden nur noch ganz geringe Mengen gebildet. Doch zeigen die Zahlen deutlich den zwar geringen, doch

stetig verlaufenden Oxydationsprozess, der sich im Innern des Weins vollzieht.

Weiter sieht man, welche beträchtlichen Mengen aldehydschweflige Säure unter günstigen Umständen im Weine gebildet werden können. Da nun die Bildung der aldehydschwefligen Säure im Weine, wenn auch langsam, stetig fortschreitet und der gebildete Körper relativ sehr beständig ist, so erklärt sich hieraus der hohe Gehalt von schwefliger Säure, den man in sehr alten wiederholt geschwefelten Weinen findet.

Ueber diese und ähnliche Fragen wird später noch eingehend berichtet werden.

Es sei mir nur noch gestattet, eine kurze Zusammenstellung der in dieser Arbeit niedergelegten Resultate zu geben:

1. In geschwefelten Weinen ist die schweflige Säure theils als freie, theils als aldehydschweflige Säure enthalten.

2. Beide Arten der schwefligen Säure lassen sich durch Jod direct in der angegebenen Weise im Weine titriren.

3. Im Weine sind keine flüchtigen, durch Jod oxydable Bestandtheile enthalten.

4. Die Reinigung des Baryumsulfats mit Salzsäure bei der Schwefelsäurebestimmung giebt Anlass zu bedeutenden Fehlern.

5. Die Schwefelsäurebestimmung wird zu einer sehr genauen Bestimmung, wenn das Baryumsulfat mit Bromwasser und Salzsäure gereinigt wird.

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

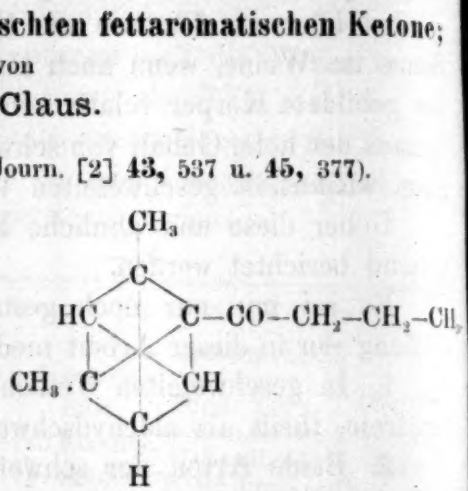
CXII. Zur Kenntniss der gemischten fettaromatischen Ketone;

von

Ad. Claus.

(VIII. Fortsetzung. Dies. Journ. [2] **43**, 537 u. **45**, 377).

XI. (norm.) Propyl-m-Xylyl-keton: (Butyro-m-Xylon[1]))

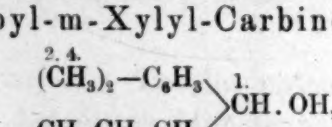


Das reine Keton ist eine farblose, lichtbrechende, ölartige Flüssigkeit von aromatischem, terpentinähnlichen Geruch. Es ist in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig leicht löslich, in Wasser unlöslich. Sein Siedepunkt liegt bei 251° (uncorr.).

	Berechnet:	Gefunden:
C	81,81	82,13 %
H	9,09	9,18 „ .

Die Struktur ist als der oben gegebenen Formel entsprechend nachgewiesen durch die Oxydation mit Kaliumpermanganat: Es entsteht dabei die schon wiederholt[2]) erwähnte o-p-Dimethylbenzoylameisensäure vom Schmelzp. 53°—54°, die durch Darstellung sowohl ihrer Reductionsproducte, wie ihrer Oxydationsproducte identificirt wurde.

(Norm.) Propyl-m-Xylyl-Carbinol:



entsteht aus dem Keton sowohl bei der Einwirkung von Zinkstaub und Kalilauge, wie durch Reduction mit Natriumamalgam, am besten indem man die Auflösung des Ketons in Alkohol mit soviel Wasser versetzt, dass eben noch keine bleibende

[1]) Adolph Jacquet, Inaug.-Dissert. Freibung i. B. 1888.

[2]) Vergl. dies. Journ. [2] **43**, 141 ff.

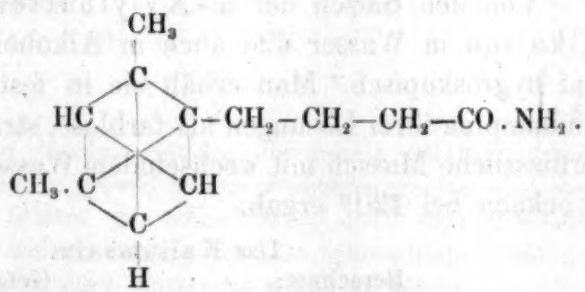
Trübung entsteht, und nach Zugabe eines Ueberschusses von Natriumamalgam längere Zeit auf 60°—70° erwärmt. — Das Carbinol ist ein dickflüssiges, hellgelbes Oel von charakteristischem Geruch, das über 270° siedet. Es ist in Alkohol und Aether leicht löslich. Mit Säurechloriden bildet es unter Salzsäureentwicklung Verbindungen mit den Eigenschaften von Estern, aus denen beim Kochen mit Wasser wieder das ursprüngliche dicke Oel regenerirt wird. Mit Chlorcalcium vereinigt es sich zu einer krystallinischen Verbindung. Die ätherische Lösung entwickelt mit Natrium Wasserstoff unter Abscheidung einer gallertigen Natriumverbindung.

Ein Pinakon konnte auf keine Weise erhalten werden.

Das Propyl-m-Xylylketoxim[1]): $\begin{matrix} \overset{2.4.}{(CH_3)_2 . C_6H_3} \\ CH_3.CH_2.CH_2 \end{matrix} \Big\rangle \overset{1.}{C}.N.OH$,

in der gewöhnlichen Weise in alkalischer Lösung dargestellt, krystallisirt in farblosen, in Alkohol sehr leicht löslichen Krystallen, deren genaue Schmelzpunktsangabe noch vorbehalten werden muss.

m-Xylyl-Butyramid[2]):



Nach der Willgerodt'schen Reaction dargestellt. Am besten werden 4 Grm. Keton mit 12 Ccm. gelber Schwefelammoniumlösung und 1 Grm. Schwefelpulver im geschlossenen Rohr 5—6 Stunden auf 250° erhitzt. — Das Amid ist in heissem Wasser leicht löslich und krystallisirt in farblosen, seideglänzenden, flachen Nadeln, die bei 123°—124° schmelzen

[1]) Bei dieser Gelegenheit sei auch nachträglich das Oxim des Aethyl-mXylylketons (dies. Journ. [2] **43**, 140) erwähnt. Dasselbe krystallisirt in feinen Nadeln, die bei 73° schmelzen.

Das Methyl-m-Xylylketoxim (dies. Journ. [2] **41**, 485) bildet kurze Prismen, die bei 62° schmelzen.

[2]) Ludwig Bornhäuser, Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1891.

und unzersetzt sublimiren. — Das Amid ist löslich in den meisten gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

	Berechnet:	Gefunden:
N	7,38	7,41 %.

o-p-Dimethylphenyl-Buttersäure (m-Xylylbuttersäure):

$$(\overset{2.\,4.}{CH_3})_2 . C_6H_3 . \overset{1}{C_3}H_6 . COOH.$$

Die Verseifung des Amids geschieht am besten durch Kochen mit mässig concentrirter Kalilauge bis zur Beendigung der Ammoniakentwicklung. Die durch Salzsäure aus der alkalischen Lösung ausgeschiedene Säure ist in kaltem Wasser sehr wenig, in heissem Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus in farblosen, glänzenden Nadeln, deren Schmelzp. 70° ist. — Die m-Xylylbuttersäure löst sich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln und sublimirt unzersetzt.

	Berechnet:	Gefunden:
C	75,00	74,66 %
H	8,33	8,56 „.

Von den Salzen der m-Xylylbuttersäure sind die der Alkalien in Wasser und auch in Alkohol sehr leicht löslich und hygroskopisch. Man erhält sie in fester Form erst beim Eindampfen ihrer Lösungen als farblose, strahlig-krystallinische, zerfliessliche Massen mit wechselndem Wassergehalt. Nach dem Trocknen bei 120° ergab:

Das Kaliumsalz:

	Berechnet:	Gefunden:
K	16,95	16,99 %.

Das Natriumsalz:

	Berechnet:	Gefunden:
Na	10,74	10,79 %.

Das Baryumsalz: $[C_8H_9 . C_3H_6 . CO_2]_2 . Ba + 4H_2O$ ist in Wasser und in Alkohol ziemlich leicht löslich und bildet beim langsamen Krystallisiren prachtvolle, lange, durchsichtig-farblose Nadeln, die 4 Mol. Wasser enthalten. Beim raschen Eindampfen erhält man glänzende Krystallkrusten mit nur 3 Mol. Krystallwasser.

	Berechnet:	Gefunden:
$4H_2O$	12,12	11,91 %
Ba	26,39	26,41 „.

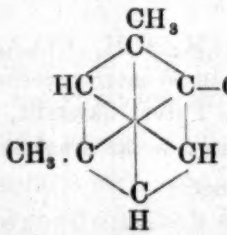
Das Calciumsalz: $[C_8H_9.C_3H_6.CO_2]_2.Ca + 4H_2O$, ist gleichfalls in Wasser, wie in Alkohol leicht löslich und krystallisirt in farblosen, glasglänzenden, kurzen Säulchen, die regelmässig zu charakteristischen Doppelrosettchen gruppirt sind.

	Berechnet:	Gefunden:
$4H_2O$	14,5	14,0 %
Ca	9,48	9,48 „ .

Silber-, Blei- und Kupfer-Salz werden durch doppelte Umsetzung als schwere, krystallinisch pulverförmige Fällungen, die in Wasser unlöslich sind, erhalten, die beiden ersteren farblos, das Kupfersalz von feuriger, hellgrüner Farbe; das Bleisalz schmilzt beim Erwärmen leicht zu einer pflasterartigen Masse zusammen.

Zur Vervollständigung meiner früheren Angaben über das Aethyl-Xylylketon[1]) sei hier anhangsweise angeführt:

m-Xylyl-Propionamid: (L. Bornhäuser)



krystallisirt in farblosen, flachen Nadeln, die einzeln durchsichtig und von Glasglanz erscheinen, in grösser Menge zusammengepresst eine perlmutterglänzende Masse bilden. Sie schmelzen bei 107°, sind in heissem Wasser, ebenso in den meisten organischen Lösungensmitteln löslich und können bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimirt werden.

Die m-Xylyl-propionsäure: $(\overset{2.4.}{CH_3})_2.C_6H_3.\overset{1.}{C_2H_4}.CO_2H$,
(o-p-Dimethyl-Hydrozimmtsäure)

aus dem Amid durch Verseifen mit Kali, wie mit Salzsäure leicht zu erhalten, ist in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Petroläther, Eisessig etc. leicht löslich und krystallisirt in farblosen, atlasglänzenden Nadeln, die sich zu einem Filz mit prachtvoll silberähnlichem Schimmer zusammenpressen. Die Säure schmilzt bei 105°.

Kalium- und Natrium-Salz sind in Wasser, wie auch in Alkohol sehr leicht löslich und können im Kleinen nicht in deutlichen Krystallen erhalten werden. Sie hinterbleiben beim vollständigen Eindampfen ihrer Lösungen als hygroskopische krystallinische Massen, die bei 120° getrocknet, wasserfrei sind.

[1]) Dies. Journ. [2] 43, 140.

Kaliumsalz:

	Berechnet:	Gefunden:
K	18,05	18,16 %.

Natriumsalz:

	Berechnet:	Gefunden:
Na	11,05	11,02 %.

Das dimethylhydrozimmtsaure Baryum:

$$[C_8H_9 . C_2H_4 . CO_2]_2 . Ba + 6H_2O,$$

ist in Wasser und in Alkohol ziemlich leicht löslich und bildet namentlich aus der letzteren Lösung ausserordentlich schöne, tafelförmige Krystalle, die einen gelblichen Perlmutterschimmer zeigen und meist zu Gruppen — oft schwalbenschwanzartig — an- und übereinander gelagert sind.

	Berechnet:	Gefunden:
$6H_2O$	17,2	17,30 %
Ba	27,9	28,12 „.

Das Calciumsalz: $[C_8H_9 . C_2H_4 . CO_2]_2 . Ca + 4H_2O$, krystallisirt in langen, farblosen, glasglänzenden Nadeln, in Wasser und Alkohol löslich.

	Berechnet:	Gefunden:
$4H_2O$	15,4	14,91 %
Ca	10,15	10,22 „.

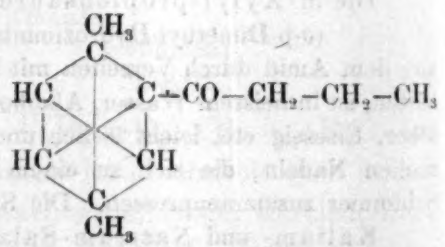
Das Silbersalz: $C_8H_9 . C_2H_4 . CO_2Ag$, ist ein schwerer, krystallinischer Niederschlag, der in Wasser unlöslich, im frisch gefällten Zustand ein weisses, glänzendes Pulver darstellt, aber bald sich färbt und auch im gelbbraunen Glas nicht weiss erhalten werden kann.

	Berechnet:	Gefunden:
Ag	37,89	37,99 %.

Das Bleisalz ist ein weisser, schwerer, krystallinischer Niederschlag, in Wasser unlöslich, der beim Erwärmen zu einer pflasterartigen Masse schmilzt.

Das Kupfersalz fällt als feurig hellgrüner, krystallinischer Niederschlag, der in Wasser unlöslich ist.

XII. (norm.) Propyl-p-Xylylketon: (Butyro-p-Xylon[1]).



Farblose, ölige Flüssigkeit von eigenem aromatischen Geruch, leichter als Wasser, siedet bei 249°. Nur mit gespanntem Wasserdampf überzutreiben.

---

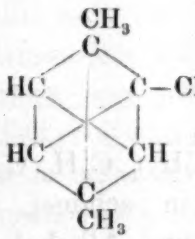
[1]) Emil Fickert, Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1887.

	Berechnet:	Gefunden:
C	81,82	81,84 %
H	9,09	9,32 „ .

Auch an diesem Keton ist besonders nachgewiesen, dass aus den Propylketonen γ-Ketoncarbonsäuren nicht zu erhalten sind, sondern als erste Oxydationsprducte die Glyoxylsäuren entstehen. —

Das Oxim des Propyl-p-Xylylketones[1]) bildet derbe, farblose Nadeln, deren Schmelzp. zu 47° bestimmt wurde. Beim Versuch, die Krystalle aus Alkohol oder auch aus Weingeist umzukrystallisiren, wurde das Oxim nicht wieder fest erhalten.

p-Xylyl-Butyramid:
(L. Bornhäuser.)



krystallisirt in flachen, farblosen Nädelchen, die sich beim Trockenpressen zu einem mattglänzenden Filz zusammenlegen. Sie schmelzen bei 125°, und zeigen sich in ihrem ganzen Verhalten, Löslichkeitsbeziehungen etc., der isomeren m-Xylylverbindung ganz ausserordentlich ähnlich.

	Berechnet:	Gefunden:
N	7,38	7,43 %.

---

o-a.m-Dimethylphenyl-Buttersäure:

$(\overset{2.\ 5.}{CH_3})_2C_6H_3 . \overset{1.}{C_3}H_6 . CO_2H$ (p-Xylylbuttersäure).

Auch diese Säure ist dem ihr isomeren Derivat des m-Xylols in allen ihren Eigenschaften ausserordentlich ähnlich. — In kaltem Wasser ist sie kaum, in heissem Wasser reichlich löslich. In Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol u. s. w. löst sie sich leicht. Sie krystallisirt in farblosen, glänzenden Nadeln, welche bei 70° schmelzen und unzersetzt sublimiren.

	Berechnet:	Gefunden:
C	75,00	74,71 %
H	8,33	8,60 „ .

[1]) Das Oxim des Methyl-p-Xylylketones krystallisirt in dünnen Blättchen, die bei 58° schmelzen.

Kalium- und Natrium-Salz sind in Wasser und in Alkohol sehr leicht löslich und bilden farblose, aus kurzen Säulen gebildete Krystallmassen, zu denen die weitconcentrirten Lösungen erstarren. Das bei 120° getrocknete Kaliumsalz ergab:

	Berechnet:	Gefunden:
K	16,95	17,01 %.

Baryumsalz: $[(\overset{2.5.}{C}H_3)_2 . C_6H_3 . \overset{1.}{C}_3H_6 . CO_2]_2 . Ba + 4H_2O$, ist in Wasser und Alkohol löslich und krystallisirt in farblosen, glasglänzenden, starren Nadeln.

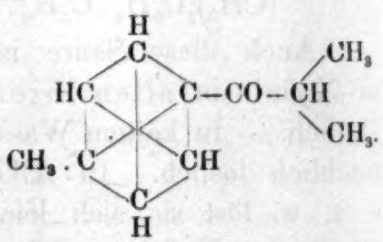
	Berechnet:	Gefunden:
$4H_2O$	12,19	12,05 %
Ba	26,39	26,40 „.

Calciumsalz: $[(\overset{2.5.}{C}H_3)_2 . C_6H_3 . \overset{1.}{C}_3H_6 . CO_2]_2 . Ca + 4H_2O$, krystallisirt gleichfalls in schönen farblosen, glasglänzenden Nadeln, die in Wasser und Alkohol löslich sind.

	Berechnet:	Gefunden:
$4H_2O$	14,5	14,20 %
Ca	9,47	9,49 „.

Silber-, Blei- und Kupfer-Salz sind in Wasser unlösliche, krystallinisch-pulverige Niederschläge, von denen das weisse Silbersalz am Licht sehr unbeständig ist, das Bleisalz beim Erwärmen Pflasterform annimmt, das Kupfersalz intensiv grün gefärbt ist.

XIII. Isopropyl-Tolylketon: (Isobutyro-p-Toluon)[1]



Nach der gewöhnlichen Methode hergestellt. 125 Grm. Aluminiumchlorid, 100 Grm. Isobutyrylchlorid und 120 Grm.

---

[1]) Karl Lauer, Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1889. — Wir haben auch das schon früher von Popow und von Rattner (Beilstein 3, 82) dargestellte Isopropyl-Phenylketon weiter untersucht. — Das reine Keton

Toluol geben 85 Grm. reines Keton. Farblose, lichtbrechende Flüssigkeit von aromatischem Geruch und bitterem Geschmack; siedet bei 235°—236°.

	Berechnet:	Gefunden:
C	81,47	81,33 %
H	8,66	8,82 „ .

Das Isopropyl-p-Tolylketoxim krystallisirt in farblosen, sechsseitigen Tafeln, oder beim schnellen Krystallisiren in flachen Nadeln, welche bei 92° schmelzen.

Durch Reduction des Ketones mit Natriumamalgam in weingeistiger Lösung wird ein braunes Oel erhalten, aus dem nach einiger Zeit Krystalle sich ausscheiden, die nach dem Reinigen und Umkrystallisiren bei 199° schmelzen. Ob dieselben das Pinakon repräsentiren, ist noch festzustellen.

Das Isopropyl-p-Tolyl-Carbinol wird bei der Reduction mit Zinkstaub in alkoholischer Kalilauge erhalten als ein zähflüssiges, gelbbraunes Oel, das über 300° siedet und nicht erstarrt.

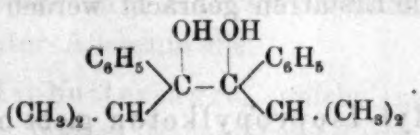
Bei der Oxydation des Ketones in der gewöhnlichen Weise, so dass die wässrige Kalipermanganatlösung zu dem

siedet bei 215°–217°. — Sein Hydrazinderivat krystallisirt in farblosen, perlmutterglänzenden Krystallblättchen, welche bei 71° schmelzen.

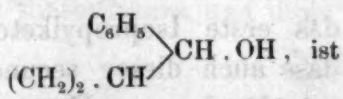
Der Schmelzpunkt des Oxims wurde zu 61° bestimmt.

Bei der Reduction mit Zinkstaub und alkoholischer Kalilauge liefert das Keton das Pinakon und den secundären Alkohol neben einander.

Das Phenyl-Isopropyl-Pinakon bildet farblose prismatische Krystalle, die bei 96° schmelzen und folgender Zusammensetzung entsprechen:



	Berechnet:	Gefunden:
C	80,52	80,42 %
H	8,74	8,79 „ .

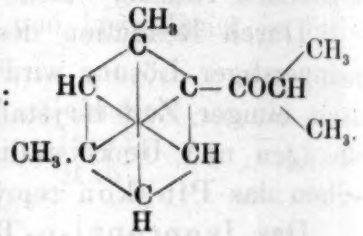
Das Phenyl-Isopropyl-Carbinol:  ist ein gelbes, fluorescirendes, dickflüssiges Oel, welches gegen 300° siedet.

Dampfdichte: Berechnet: 5,6. Gefunden: 5,74.

Das Phenylhydrazid bildet farblose Krystallblättchen, deren Schmelzp. 126° ist.

Gemisch des Ketones mit Kali gegeben wird, entsteht nur p-Toluylsäure und Terephtalsäure. Und damit ist die p-Stellung des Isobutyrylrestes zur Methylgruppe des Toluoles nachgewiesen. Erst später gelang es mit Anwendung der Glücksmann'schen Oxydationsart eine Ketoncarbonsäure zu erhalten, nämlich die p-Tolylglyoxylsäure, indem der Isopropylrest zu Carboxyl oxydirt wird.

XIV. Isopropyl-m-Xylylketon: (Isobutyro-m-Xylon.[1])



Farbloses Oel, das bei 244°—245° siedet.

	Berechnet:	Gefunden:
C	81,80	81,65 %
H	9,11	9,32 „ .

Das Phenylhydrazid krystallisirt in flachen Nadeln oder Blättchen und schmilzt bei 128°—129°. — Das Oxim krystallisirt aus Alkohol in farblosen, durchsichtigen, glasglänzenden kurzen Säulen, welche bei 97° schmelzen.

Bei der Reduction mit Zinkstaub und alkoholischer Kalilauge wurde ein krystallinisches Product mit dem Schmelzp. 110° (Pinakon?) und ein gegen 300° siedendes dickflüssiges Oel, das nicht zum Erstarren gebracht werden kann (Carbinol?) erhalten.

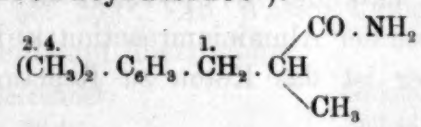
Das m-Xylyl-Isopropylketon giebt bei der Oxydation mit verdünnter wässriger Lösung von Kaliumpermanganat in der Kälte auch nach der gewöhnlichen Methode reichliche Ausbeuten an m-Xylylglyoxylsäure und dieses Keton war das erste Isopropylketon, an welchem nachgewiesen wurde, dass auch dieser secundäre Alkylrest unter Bildung der entsprechenden α-Ketoncarbonsäure zu Carboxyl oxydirt wird.

---

[1]) Karl Lauer, Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1889.

Bei der Willgerodt'schen Reaction zeigt das Isopropyl-m-Xylketon[1]) gegenüber den Ketonen mit primären Alkylen unverkennbar eine nicht unwesentliche Verschiedenheit. Verfährt man mit dem Isopropylketon nach der oben gegebenen Vorschrift und erhitzt das Gemisch von 4 Grm. Keton, 12 Ccm. Schwefelammonium und 1 Grm. Schwefelpulver 5—6 Stunden auf 250°, so erhält man keine Spur des gewünschten Amides, sondern nur eine kleine Ausbeute an Kohlenwasserstoff: Isobutyl-m-Xylol. — Nur dadurch, dass man die Temperatur nicht über 235°—240° steigen lässt und im Ganzen nur 3 Stunden erhitzt, gelingt es, kleine Mengen des gewünschten

m-Xylyl-Isobutyramides[1]):



zu erhalten, doch sind die Ausbeuten immer bedeutend geringer als bei den Ketonen mit primären Alkylen. — Jedenfalls aber ist zweifellos mit diesen Versuchen nachgewiesen, dass auch in den secundären Alkylresten diese merkwürdige Umlagerung erfolgt.

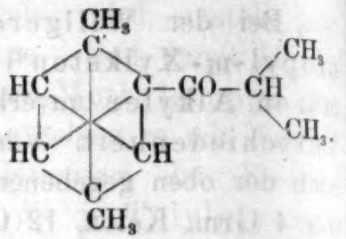
Das m-Xylyl-Isobutyramid ist dem entsprechenden Derivat der normalen Buttersäure täuschend ähnlich. Es bildet in heissem Wasser und in den meisten organischen Lösungsmitteln lösliche farblose, glänzende Nadeln, die bei 120° schmelzen und unzersetzt sublimiren. — Sie lassen sich ohne Schwierigkeit sowohl durch Kali wie durch Salzsäure verseifen und liefern in guter Ausbeute die

m-Xylyl-Isobuttersäure, welche in perlmutterglänzenden, farblosen, platten Nadeln krystallisirt, welche bei 70° schmelzen, in Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig etc., auch in heissem Wasser löslich sind und unzersetzt sublimirt werden können. — Die genauere Untersuchung dieser Säure und ihrer Salze bleibt vorbehalten.

---

[1]) Ludwig Bornhäuser, siehe oben S. 475, Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1891.

XV. Isopropyl-p-Xylylketon:
(Isobutyro-p-Xylon.)[1])

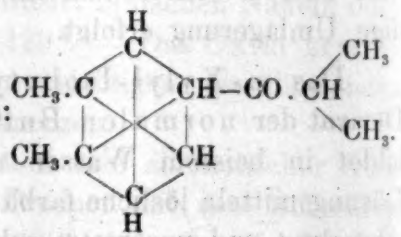


Farbloses Oel von täuschend an Champignons erinnerndem Geruch und von bitterem Geschmack. Es siedet bei 239°—240°.

Dieses Keton wurde als das erste aromatische Isopropylketon mittelst Isobutyrylchlorid und Aluminiumchlorid von Fickert dargestellt, um durch den Nachweis, dass es von dem (norm.) Propyl-p-Xylylketon verschieden ist, festzustellen, dass der Propylrest des Butyrylchlorids unter dem Einflusse der Aluminiumreaction keine Umlagerung erleidet. — Weiter ist das Keton zu Reactionen nicht verwendet worden.

Das Isopropyl-p-Xylyl-Ketoxim krystallisirt in kleinen, glasglänzenden Tafeln und Prismen, welche bei 76° schmelzen.

XVI. Isopropyl-o-Xylylketon:
(Isobutyro-o-Xylon.)[2])



Auch dieses Keton ist, nur um seine physikalischen Eigenschaften kennen zu lernen, dargestellt. — Es ist ein farbloses Oel von terpentinähnlichem, schwachem Geruch und siedet bei 255°—258°.

	Berechnet:	Gefunden:
C	81,8	81,71 %
H	9,1	9,30 „

Das Oxim krystallisirt in grossen, glasglänzenden Prismen, deren Schmelzpunkt bei 68° liegt.

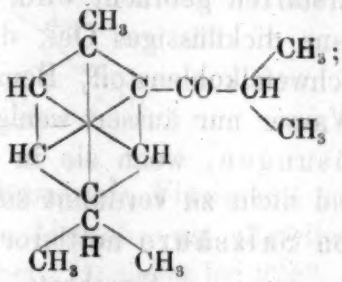
Bei der Oxydation mit wässrigem Kaliumpermanganat wird keine Ketoncarbonsäure erhalten, vielmehr entsteht

---

[1]) Emil Fickert, Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1887.
[2]) Karl Lauer, Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1889.

in guter Ausbeute die m-p-Dimethylbenzoësäure (sogen. p-Xylylsäure) vom Schmelzp. 163°, durch deren Darstellung und Identificirung der Nachweis für die oben gegebene Constitutionsformel des Ketones geliefert ist.

XVII. Isopropyl-p-Isocymyl-Keton: (Isobutyro-p-Isocymon.)[1])



Schwach gelbliche, ölige Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,957 bei 19°; siedet bei 259°. In Wasser unlöslich, nur mit gespanntem Wasserdampf übertreibbar.

	Berechnet:	Gefunden:
C	82,4	82,46 %
H	9,8	8,9 „ .

Das Phenylhydrazid ist ein gelbes Oel, das sich leicht zersetzt und dann dunkelrothe Farbe annimmt. Es kann auf keine Weise in den krystallisirten Zustand übergeführt werden. Die farblosen glänzenden Blättchen und Nadeln, die, wenn Essigsäure bei der Darstellung zur Verwendung kommt, leicht erhalten werden und bei den Reactionen mit dem Aethyl-, Propyl-, Isopropyl- und Isobutyl-Keton des p-Isocymols in ganz gleicher Weise mit dem gleichen Schmelzp. 129°—130° gewonnen wurden, erwiesen sich bei der Analyse als essigsaures Phenylhydrazin. Von diesem in Wasser leicht löslichen Salz ist die Phenylhydrazinverbindung des Ketones auch eben so einfach durch ihre Löslichkeit in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff zu trennen.

---

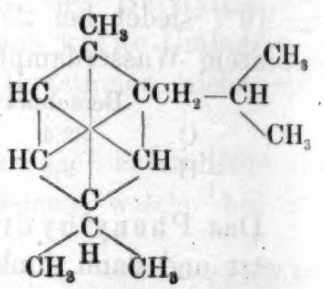
[1]) Jos. Eller, Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1891. — Da die früheren Mittheilungen über Ketone abgefasst sind, ehe für das Campher-Cymol nachgewiesen war, dass es die Isopropylgruppe enthält, also p-Isocymol ist, so sind die früher beschriebenen, aus ihm dargestellten Ketone falsch benannt! Daher ist (dies. Journ. [2] 42, 508) VI. p-Isocymyl-Methylketon, (43, 531) IX. Aethyl-p-Isocymyl-Keton, und (43, 536) X. Propyl-p-Isocymylketon statt der dort gebrauchten Bezeichnungen zu setzen.

Auch das Oxim des Isopropyl-p-Isocymylketones ist, wie die Oxime aller bis jetzt zur Untersuchung gebrachter Ketone, welche den p-Isocymylrest enthalten, eine ölige Substanz, welche selbst durch Abkühlen auf -20^0 nicht zum Erstarren gebracht wird. Sie ist ein schwach gelb gefärbtes, ganz dickflüssiges Oel, das in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Eisessig etc. leicht, dagegen in Wasser nur äussert wenig löslich ist. Von wässrigen Alkalilösungen, wenn sie in genügendem Ueberschuss vorhanden und nicht zu verdünnt sind, wird das Oxim und noch leichter von Salzsäure mittlerer Concentration aufgelöst.

	Berechnet:	Gefunden:
N	6,35	6,93 %.

---

o-Isobutyl-p-Isopropyl-Toluol:
[(2) Isobutyl-p-Isocymol.]
(Joseph Eller.)



Aus dem Isopropyl-p-Isocymylketon durch Reduction mit Jod und Phosphor nach der im Allgemeinen beschriebenen Methode dargestellt.[1]) — Farblose, oder schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,916 bei 17^0; siedet bei 230^0.

	Berechnet:	Gefunden:
C	88,42	87,98 %
H	11,58	12,09 „.

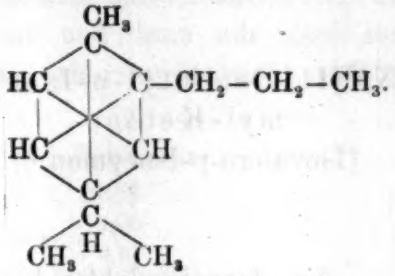
Zur Vervollständigung der früheren Angaben über das Aethyl- und das (norm.) Propyl-Keton des p-Isocymols[2]) seien noch folgende Verbindungen erwähnt:

Aethyl-p-Isocymyl-Ketoxim, gelbe, dickflüssige, nicht krystallisirende Flüssigkeit.

	Berechnet:	Gefunden:
C	76,0	75,8 %
H	9,27	9,8 „
N	6,82	7,1 „.

[1]) Dies. Journ. [2] 45, 380.
[1]) Siehe vorige Seite Anm.

o-Propyl-p-Isopropyl-Toluol:
[(2) Propyl-p-Isocymol]
(Joseph Eller.)



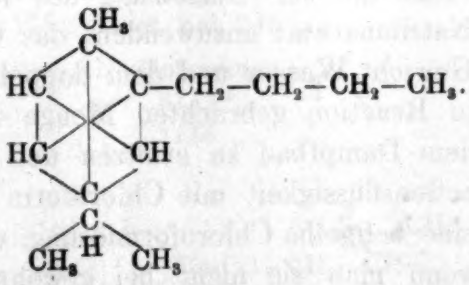
Farblose, leichtbewegliche, lichtbrechende Flüssigkeit von schwachem, wenig charakteristischem Geruch, wie alle diese Kohlenwasserstoffe; spec. Gew. 0,902 bei 17°; siedet bei 225°. — Dieser Kohlenwasserstoff wurde für Oxydationsuntersuchungen dargestellt, über deren Ergebnisse bei anderer Gelegenheit berichtet werden soll.

	Berechnet:	Gefunden:
C	88,64	88,26 %
H	11,36	11,81 „.

(Normal) Propyl-Isocymyl-Ketoxim, dickflüssiges Oel das nunmehr gegen 3 Jahre als Präparat aufbewahrt ist, ohne irgendwie die geringste Veränderung erlitten zu haben.

	Berechnet:	Gefunden:
N	6,35	6,89 %.

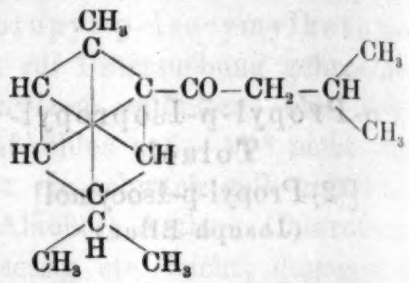
o-Butyl-p-Isopropyl-Toluol:
[(2) Butyl-p-Isocymol.]
(Joseph Eller.)



Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,892 bei 17°; siedet bei 235°.

	Berechnet:	Gefunden:
C	88,42	87,98 %
H	11,58	11,85 „.

XVIII. Isobutyl-p-Isocymyl-Keton: (Isovalero-p-Isocymon.[1])



Aus Isovalerylchlorid, p-Isocymol und Aluminiumchlorid in der gewöhnlichen Weise dargestellt; liefert jedoch stets schwache Ausbeuten, nie mehr als 25% des angewandten Isocymols.

Fast farbloses, lichtbrechendes Oel von schwach aromatischem, zugleich an Baldrianäther erinnerndem Geruch, spec. Gew. 0,944 bei 19°; siedet bei 270°—272°.

	Berechnet:	Gefunden:
C	82,5	82,4 %
H	10,0	9,8 „.

Das Hydrazid des Isobutyl-p-Isocymylketones ist dasjenige Hydrazinderivat aus dieser Reihe von p-Isocymylketonen, welches wir am eingehendsten studirt haben. — Zu seiner Darstellung fanden wir es nach verschiedenen Versuchen, bei denen stets die bei 129° schmelzenden Krystalle von Phenylhydrazinacetat erhalten wurden, am besten, genau auf 1 Mol. des Ketons 1 Mol. salzsaures Phenylhydrazin und exact die zur Umsetzung des letzteren erforderliche Menge Natriumacetat anzuwenden, das Gemisch mit dem zehnfachen Gewicht Wasser und dem doppelten Gewicht Alkohol von der in Reaction gebrachten Menge Keton eine Stunde lang auf dem Dampfbad zu erhitzen und nach dem Erkalten die Reactionsflüssigkeit mit Chloroform auszuziehen. Man erhält so eine hellgelbe Chloroformlösung, die nach dem Trocknen, auch wenn man sie nicht bei gewöhnlicher Temperatur, sondern sogar im Eisschrank eindunsten lässt, das Hydrazid als dunkelrothes Oel hinterlässt. — Wendet man zum Ausziehen der Reactionsmasse statt Chloroform Aether an, so ist das hinterbleibende Oel hellroth, wendet man Schwefelkohlenstoff an, so ist es grün gefärbt.

[1]) Joseph Eller, Inaug. Dissert. Freiburg i. B. 1891.

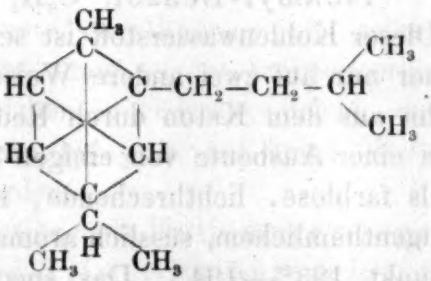
Die folgenden Analysen sind mit dem dunkelrothen, direct aus der Chloroformlösung erhaltenen und dann nur noch im Exsiccator vorsichtig getrocknetem, aber sonst nicht weiter gereinigtem Präparat ausgeführt.

	Berechnet:	Gefunden:
C	81,82	80,98 %
H	9,09	10,00 „
N	9,09	9,61 „.

Das Isobutyl-p-Isocymyl-Ketoxim ist ein leicht gelb gefärbtes, sehr dickflüssiges Oel, das nach mehr als zweijährigem Aufbewahren sich kaum verändert, nur etwas dunkler gefärbt hat.

	Berechnet:	Gefunden:
N	6,00	5,70 %.

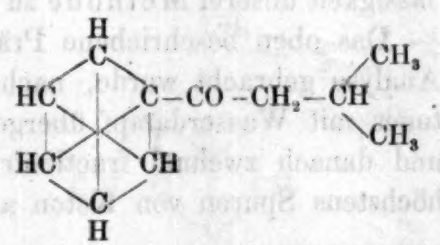
o-Isoamyl-p-Isopropyl-Toluol:
[(2) Isoamyl-p-Isocymol.]
(Joseph Eller.)



Auf 15 Grm. des Ketons kamen 3 Grm. rother Phosphor, 3 Grm. Wasser und 33,6 Grm. Jod zur Anwendung. Ausbeute = 4 Grm. des reinen Kohlenwasserstoffs. Farbloses, dünnflüssiges Oel von schwachem, an Baldrianäther erinnerndem Geruch; spec. Gew. 0,89 bei 17°; siedet bei 245°.

	Berechnet:	Gefunden:
C	88,24	87,75 %
H	11,76	11,09 „.

XIX. Isobutyl-Phenyl-Keton:
(Isovalero-Phenon.)



Dieses Keton ist schon früher auf andere Weisen dargestellt[1]): Farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem, an Baldrian-

[1]) Vergl. Beilstein, Lehrb. (2. Aufl.) 3, 84.

äther erinnerndem Geruch; spec. Gew. 0,993 bei 17°; siedet bei 225°.

	Berechnet:	Gefunden:
C	81,48	81,5 %
H	8,64	8,9 „.

Das Oxim des Isobutyl-Phenylketons krystallisirt in grossen, farblosen, salpeterähnlichen, gestreiften Säulen, welche bei 74° schmelzen.

	Berechnet:	Gefunden:
C	74,57	74,54 %
H	8,48	9,03 „.

Das Hydrazid auch dieses Ketons wurde nicht krystallisirt erhalten.

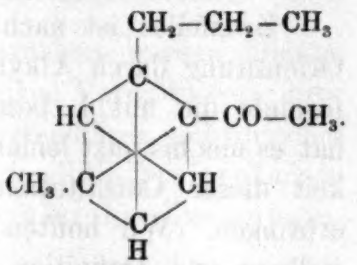
Isoamyl-Benzol: $C_6H_5 . CH_2—CH_2—CH . (CH_3)_2$. — Dieser Kohlenwasserstoff ist schon länger bekannt, jedoch bisher nur auf zwei andere Weisen[1]) dargestellt. Wir erhielten ihn aus dem Keton durch Reduction mit Jod und Phosphor, in einer Ausbeute von einigen 20% des angewendeten Ketons, als farblose, lichtbrechende, leichtbewegliche Flüssigkeit von eigenthümlichem, süsslich aromatischem Geruch mit dem Siedepunkt 193°—194°. Das spec. Gew. hat Dr. Eller etwas höher, zu 0,885 bei 18°, gefunden, als es angegeben ist (0,859). — Die Analyse führte zu folgenden Zahlen:

	Berechnet:	Gefunden:
C	91,8	91,38 %
H	8,2	8,45 „.

Wir haben diesen Kohlenwasserstoff namentlich deshalb dargestellt, um an ihm die Brauchbarkeit und Zuverlässigkeit unserer Methode zu erproben und event. zu beweisen. — Das oben beschriebene Präparat ist so, wie es auch zur Analyse gebracht wurde, nach beendigter Reduction des Ketones mit Wasserdampf übergetrieben, sodann über Natrium und danach zweimal fractionirt destillirt worden. Es enthält höchstens Spuren von Keton als Verunreinigung.

[1]) Vergl. Beilstein, Lehrb. (2. Aufl.) 3, 26.

XX. Methyl-m-Cymylketon: (Aceto-m-Cymon.)[1])



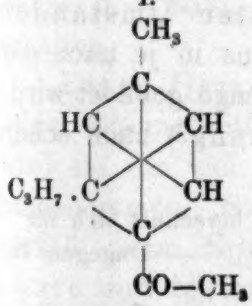
Aus synthetischem m-Cymol[2]) in der gewöhnlichen Weise dargestellt. Farblose, lichtbrechende Flüssigkeit, leichter als Wasser, von intensivem ätherisch-aromatischem Geruch. Siedet bei 248° – 252° und erstarrt auch beim Abkühlen auf –25° nicht.

	Berechnet:	Gefunden:
C	81,8	81,6 %
H	9,0	9,0 „ .

Das Oxim des Methyl-m-Cymylketons ein gelbes, dickflüssiges Oel, in Wasser sehr wenig, in den meisten organischen Lösungsmitteln, desgleichen in Salzsäure leicht, und auch in Alkalien löslich, konnte bis jetzt auf keine Weise zum Krystallisiren gebracht werden.

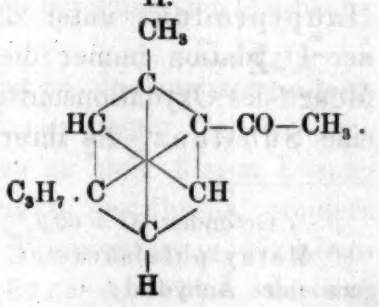
Durch erschöpfende Oxydation mit Kaliumpermanganat oder Salpetersäure wird Trimellithsäure leicht in reinem Zustand erhalten und mit dem Nachweis dieser Säure als Endprodukt der Oxydation ist festgestellt, dass bei der Entstehung des Ketones der Acetylrest zu einem der beiden Alkylreste des m-Cymols in Parastellung getreten ist. Von den an und für sich möglichen vier Structurformeln für das Methyl-m-Cymylketon bleibt also nur zwischen den beiden folgenden die Wahl:

I.



oder

II.



[1]) Eberh. Herfeldt, Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1890, S. 45 ff.
[2]) Dies Journ. [2] 43, 567.

Zweifellos ist nach allen unseren Erfahrungen über die Orientirung durch Alkylreste von diesen beiden Constitutionsformeln die mit I. bezeichnete die wahrscheinlichere, jedoch hat es uns bis jetzt leider nicht gelingen wollen, für die Richtigkeit dieser Constitution auch den directen Nachweis zu erbringen. Wir hofften denselben am einfachsten durch Darstellung und Definition der als dritte Oxydationsstufe zu erwartenden zweibasischen Säure zu gewinnen, insofern als solche aus dem Keton der Formel I die β-Methyl-o-phtalsäure, oder vielleicht auch die Propylterephtalsäure, aus dem Keton der Formel II dagegen die Methylterephtalsäure zu erwarten ist. Der Versuch hat ergeben, dass, so sicher man im Stande ist, als erste Oxydationsstufe die m-Cymylglyoxylsäure, als zweite Oxydationsstufe die m-Cymylcarbonsäure und als Produkt der erschöpfenden Oxydation die Trimellithsäure zu isoliren, dass es ebenso wenig gelingt, eine zweibasische Säure als das die dritte Oxydationsstufe repräsentirende Zwischenglied zwischen der m-Cymylcarbonsäure und der Trimellithsäure rein zu gewinnen. Geht man bei diesen Versuchen von dem Keton selbst, von der Glyoxylsäure, oder auch von der Cymylcarbonsäure aus, und wendet in den einzelnen Fällen jedesmal genau die berechnete Menge Oxydationsmittel an, und zwar einmal die Menge, die sich zur Bildung einer Methylphtalsäure, und in einer anderen Reaction die Menge, die sich für die Bildung einer Propylphtalsäure als nöthig berechnet, so tritt in keinem Fall die gewünschte glatte Reaction ein. Es bleibt vielmehr stets ein Theil des Ausgangsmaterials, event. gemischt mit den niedrigeren Oxydationsstufen, unoxydirt, während als Hauptprodukt unter den verschiedensten Umständen der Oxydation immer die nämliche Substanz in je nach der Menge des Oxydationsmittels wechselnder Menge gebildet wird: eine Substanz, die ihrer Zusammensetzung[1]) nach schon

---

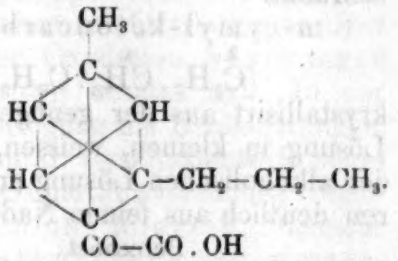
[1]) Gefunden: C = 60,3 %, H = 4,7 %. — Es berechnet sich für Methylphtalsäure: C = 60,0 %, H = 4,4 %. — Dagegen für gemischtes Anhydrid:

$$CH_3 . C_6H_3 \begin{<} CO . O . CO \\ CO . O . CO \end{>} C_6H_3 . CO_2H: C = 61,0\ \%,\ H = 2,8\ \%$$

als eine Methylphtalsäure angesprochen werden könnte, ihren Eigenschaften und den quantitativen Verhältnissen ihrer Bildung nach aber eher als ein intermediäres anhydrisches Produkt von Methylphtalsäure und Trimellithsäure erscheinen muss, das mit der ersteren nahezu gleiche Zusammensetzung hat.

---

m.Cymylglyoxylsäure: [(4)Methyl(2)propylbenzoylameisensäure.] (Eberh. Herfeldt.)



Die Gewinnung dieser Säure aus dem Keton gelingt leicht auch nach der alten Methode mit der wässrigen Kaliumpermanganatlösung, wenn man dieselbe in berechneter Menge (3 Atome Sauerstoff auf 1 Mol. Keton) genügend verdünnt und in der Kälte zur Einwirkung bringt. Die farblose alkalische Lösung wird nach dem Abfiltriren des Braunsteins mit Salzsäure übersättigt und die milchige Flüssigkeit mit Aether ausgezogen. Beim Eindunsten der abgehobenen und getrockneten Aetherlösung hinterbleibt die bei richtig verlaufenem Process nur Spuren von Cymylcarbonsäure enthaltende Säure als dickflüssiges hellgelbes Oel, das bisher auf keine Weise in den festen Zustand übergeführt werden konnte und weder beim Stehen in Kältemischungen, noch nach monatelangem Aufbewahren im evacuirten Exsiccator erstarrt ist. Aus 10 Grm. Keton wurden regelmässig 10 Grm. reine Säure, d. i. 85% der theoretisch sich berechnenden Ausbeute, erhalten.

Die m-Cymylglyoxylsäure ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht, in Wasser wenig löslich, doch wird sie von viel Wasser vollkommen zu einer klaren Lösung aufgenommen. Sie ist nicht unzersetzt destillirbar, sondern zerfällt beim Erhitzen auf höhere Temperatur in Kohlensäure und den m-Cymylcarbonsäure-Aldehyd, der sich durch seinen Geruch kennzeichnet, zum kleinen Theil aber auch in Kohlenoxyd und m-Cymylcarbonsäure. Sie ist im Ganzen keine schwache Säure, doch ist für die Darstellung

ihrer Salze aus den Carbonaten und wässriger Flüssigkeit Erwärmen nöthig.

Die Salze der Glyoxylsäure mit den Alkalien sind in Wasser und auch in Alkohol sehr leicht löslich, so dass es Schwierigkeiten macht, sie krystallisirt und rein, ganz frei von Salz der m-Cymylcarbonsäure zu erhalten; daher haben wir uns auf die Untersuchung der folgenden Salze zunächst beschränkt.

m-cymyl-ketoncarbonsaures Baryum:

$$[\overset{2.}{C_3}H_7 . \overset{4.}{C}H_3 . C_6H_3 . \overset{1.}{C}O . CO_2]_2 . Ba + H_2O,$$

krystallisirt aus der genügend concentrirten, heissen wässrigen Lösung in kleinen, weissen, warzenähnlichen Aggregaten. Aus der alkoholischen Lösung erhält man bei langsamem Krystallisiren deutlich aus feinen Nadeln gebildete büschelartige Formen.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	3,18	3,29 %.

Das bei 120° entwässerte Salz liess bei der Analyse finden:

	Berechnet:	Gefunden:
C	52,6	52,6 %
H	4,7	4,7 „
Ba	25,05	25,21 %—25,33 %.

---

m-cymyl-ketoncarbonsaures Calcium:

$$[\overset{2.}{C_3}H_7 . \overset{4.}{C}H_3 . C_6H_3 . \overset{1.}{C}O . CO_2]_2 . Ca + 2H_2O,$$

krystallisirt aus der wässrigen Lösung in farblosen, durchsichtigen, säulenförmigen Nadeln, die meist von einem Punkt aus zu Büscheln vereinigt sind. Das Salz ist in Wasser leicht löslich.

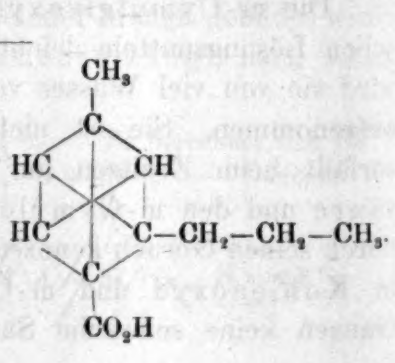
	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	7,40	7,05 %
Ca	8,88	9,25 „.

Das Kupfersalz ist in vielem Wasser löslich, bleibt also in Lösung mit grüner Farbe, wenn man eine verdünnte Lösung des Baryumsalzes mit verdünnter Kupfersulfatlösung umsetzt: Es kann jedoch aus dieser Lösung kaum rein erhalten werden. Besser setzt man concentrirte heisse Lösungen des Baryumsalzes mit Kupferacetat um, man erhält das Salz dann als grünen, pulverigen Niederschlag.

---

m-Cymylcarbonsäure: [(4)Methyl-(2)Propylbenzoësäure]

(Eberh. Herfeldt.)



Nach den früher bei der p-Isocymylcarbonsäure[1]) ausgeführten Principien für die Oxydation derartiger, zwei verschieden grosse fette Seitenketten enthaltenden Benzoësäuren sollte man erwarten, dass diese m-Cymylcarbonsäure nicht so leicht der weiteren Oxydation anheimfallen, also leicht zu erhalten sein dürfte, da in ihr der längere und daher seiner Natur nach der Oxydation leichter zugängliche Propylrest die der Oxydation weniger günstige Orthostellung einnimmt, während der kleinere und daher zur Oxydation weniger disponirte Methylrest die von der Oxydation bevorzugte Parastellung zur Carboxylgruppe besetzt hat. In der That stimmen aber mit dieser Ueberlegung die Beobachtungen, welche wir bei unseren oft und unter verschiedentlich abgeänderten Umständen wiederholten Oxydationsversuchen regelmässig gemacht haben, durchaus nicht überein; vielmehr fällt zweifelsohne die m-Cymylcarbonsäure der weitergehenden Oxydation wenn nicht leichter, so mindestens ebenso leicht anheim, als die ihr vorausgehenden niedrigeren Oxydationsstufen des Methyl-m-Cymylketones, und jedenfalls leichter als dieses Keton selbst. Denn nur dadurch, dass man die Oxydation unter allmählichem, in kleinen Portionen erfolgendem Zusatz der Permanganatlösung und unter Einleiten eines kräftigen Wasserdampfstromes in die Reactionsmasse in einem zur Destillation vorgerichteten Apparat ausführt, — so dass der grösste Theil der jeweils gebildeten m-Cymylcarbonsäure durch den Wasserdampf aus dem Reactionsgefäss entführt ist[2]), ehe eine neue Menge des Oxydationsmittels in die Reaction eingeführt wird; nur durch diese Maassregel gelingt es, die m-Cymylcarbonsäure in einiger, wenn auch noch bei weitem nicht in reichlicher, Ausbeute zu gewinnen. Auch wenn man von der m-Cymylketoncarbonsäure ausgeht und diese mit der gerade ein Atom Sauerstoff repräsentirenden Menge Permanganat oxydirt, erhält man, wenn nicht in der beschriebenen Weise verfahren wird, nur ausserordentlich minimale Mengen der gewünschten Carbonsäure. Ein guter Theil der Ketoncarbonsäure ist nach beendigtem Oxydationsprocess unangegriffen geblieben und dagegen ist eine entsprechende Quantität eines höheren Oxydationsproduktes entstanden. — Allerdings besteht dieses letztere nicht in einer einfachen, durch glatte, in einem bestimmten Sinn verlaufene Oxydation gebildeten Substanz. Und in dieser Beziehung stellt sich offenbar die oben ausgeführte Ueberlegung wenigstens

[1]) Dies. Journ. [2] **43**, 138 u. 139.

[2]) Natürlich muss durch geeigneten Zusatz von verdünnter Schwefelsäure dafür gesorgt werden, dass die Reactionsflüssigkeit immer schwach sauer ist.

insoweit als richtig heraus, als keine der beiden möglichen Dicarbonsäuren als einziges, ausgesprochen bevorzugtes Produkt entstanden scheint. Allein was die Natur dieses immer in nahezu, aber doch nicht stets ganz gleicher Form auftretenden Produktes anbetrifft, ob es ein einfaches, nur nicht leicht zu trennendes, mechanisches Gemenge ist, und ob nicht vielmehr, resp. in wie weit anhydrische Bindung verschiedener Säuren dabei mit im Spiele ist, so haben wir uns darüber volle Klarheit noch nicht verschaffen können, nur so viel steht fest, dass bei erschöpfender Oxydation durch Erhitzen mit übermangansaurem Kali in concentrirter Lösung auf dem Wasserbad glatt Trimellithsäure aus demselben erhalten wird.

Die o-Propyl-p-methyl-Benzoësäure destillirt leicht mit Wasserdampf über und wird dabei als ein in heissem Wasser mehr, in kaltem Wasser weniger lösliches farbloses Oel erhalten, das allmählich krystallinisch erstarrt. Sie lässt sich aus heissem Wasser umkrystallisiren und bildet aus wässrig alkoholischer Lösung lange, glänzende, weisse Nadeln, die bei 75°—76° schmelzen. — Die Säure sublimirt nur schwer zu einem weissen, nur undeutlich krystallinischen Anflug, der niedriger (gegen 65°) schmilzt, durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser oder aus Alkohol aber wieder zu den bei 76° schmelzenden Krystallen führt.

	Berechnet für $C_{11}H_{14}O_2$:	Gefunden:
C	74,1	74,4 %
H	7,8	8,3 „ .

Von den Salzen der m-Cymylcarbonsäure hat Hr. Herfeldt dargestellt und untersucht:

Das Baryumsalz: $(\overset{1.}{C}H_3.C_3H_7.\overset{3.}{C}_6H_3.\overset{4.}{C}O_2)_2.Ba + 1^1/_2 H_2O$; dasselbe ist in Wasser wie in Alkohol ausserordentlich leicht löslich, so dass man es nicht in Krystallen, sondern nur in Form von krystallinischen Häuten oder Krusten erhält. Dieselben verlieren schon beim Trocknen unter 100° unter Braunfärbung ihren Wassergehalt.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	5,21	5,78 %
Ba	27,90	27,59 „ .

Das Calciumsalz: $(\overset{1.}{C}H_3.C_3H_7.\overset{3.}{C}_6H_3.\overset{4.}{C}O_2)_2.Ca + 2H_2O$. Gleichfalls sehr leicht löslich und kaum krystallisirt zu erhalten. Verliert sein Krystallwasser gleichfalls bei 100° unter Braunfärben.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	8,37	8,82 %
Ca	10,15	10,23 „ .

Ueber das amorphe, wasserhaltige Eisenoxyd, das krystallinische Eisenoxydhydrat, das Kaliumferrit und das Natriumferrit;

von

J. M. van Bemmelen und E. A. Klobbie.

Bei der Fortsetzung der Untersuchungen des Erstgenannten über colloïdale und krystallisirte Hydrate gaben die Arbeiten von Rousseau über ein angebliches krystallisirtes Hydrat des Eisenoxyds Veranlassung, schon jetzt Näheres über diese Verbindung mitzutheilen.

Wie bei den colloïdalen Oxyden des Siliciums, Aluminiums, Zinns und Chroms, so fand Erstgenannter auch für das Eisenoxyd, welches aus einer Lösung colloïdal abgeschieden ist, dass es keine dauerhafte Zusammensetzung hat.[1]) Der Wassergehalt ist abhängig 1. von der Modification die es beim Trockenwerden schon erlitten hat, 2. von der Tension des Wasserdampfes im Raume, 3. von der Temperatur — alles in Uebereinstimmung mit den anderen genannten Oxyden im colloïdalen Zustande, und mit den Eigenschaften der Colloïde[2]) (Hydrogels von Graham).

Ganz anders verhalten sich die hydratischen Oxyde, wenn sie im krystallinischen Zustande abgeschieden sind, wie der Erstgenannte dies in diesem Journal für das Berylloxyd[3]) und später für das Aluminiumoxyd[4]) nachgewiesen hat. Sie haben in diesem Falle eine Zusammensetzung, die einer chemischen Formel entspricht, sie sind bis zu einer gewissen Temperatur und einem gewissen Dampfdruck beständig.[5]) Sie stellen die wahren Hydrate dar.

---

[1]) Rec. Trav. Chim. 1888, 7, 106—114.

[2]) van Bemmelen: Sur la nature des Colloïdes et leur teneur en eau. Das. S. 37—69.

[3]) 1883, 26, 227—246.

[4]) Rec. Trav. Chim. 7, 63 u. 82.

[5]) Siehe Ausführlicheres über die Dehydratirung der wirklichen Hydrate und die Entwässerung der colloïdalen Oxyde, Rec. Trav. Chim. 7, S. 57—59.

Das Vorkommen eines aus einer Lösung abgeschiedenen hydratischen Eisenoxyds von krystallinischem Aussehen ist oft erwähnt worden, mit der Behauptung, dass es wahres Hydrat von einer bestimmten Zusammensetzung sei. In allen Fällen jedoch ist diese Behauptung fraglich geblieben.

So hat Wittstein[1]) im Jahre 1853 behauptet, dass das (colloïdale) präcipitirte Oxyd durch längeres Verweilen unter Wasser, oder in kürzerer Zeit durch eine niedere Temperatur krystallinisch wird. Im Jahre 1858 hat Z. Roussin[2]) durch Einwirkung von Kali auf seine „Nitrosulfures de fer" ein Eisenoxyd erhalten, welches er beschreibt: „une poudre cristalline très pesante; l'analyse donne la formule $Fe_2O_3 . H_2O$ (es werden keine Zahlen mitgetheilt), un sesquioxyde de fer hydraté, dans un grand état de pureté et parfaitement défini". Ebenso erhielt er: „un précipité cristallin entièrement semblable à celui que les nitrosulfures fournissent", durch die Einwirkung von Kali auf Nitroprussidnatriumlösung.

G. Rousseau hat im J. 1888—1891 mitgetheilt, 1. dass er bei hohen Temperaturen das amorphe, wasserhaltige Eisenoxyd in einem Medium von geschmolzenem Kali oder Natron, oder von Alkalicarbonat und Alkalichlorür, in eine krystallinische Substanz verwandelt hat, von der Formel $Fe_2O_3 . H_2O$, worin etwas Wasser durch Kali oder Natron ersetzt ist. Wunderbar scheint dabei, dass dieses Hydrat sich bei Temperaturen bilden sollte, die weit höher liegen als diejenigen, wobei dasselbe sein Wasser wieder verliert (nachdem es aus der Schmelzmasse isolirt ist). 2. theilt er mit, dass er Krystalle von Eisenoxyd-Eisenchlorür durch Kochen mit Wasser, unter Beibehaltung der Krystallform, in Monohydrat umgesetzt hat.[3])

Schliesslich haben H. Brunck und C. Graebe[4]) ein in hexagonalen Platten krystallisirtes Eisenoxydhydrat gefunden in den angefressenen Wänden eines Kessels, welcher lange Zeit

---

[1]) Vierteljahrsschr. f. Pharm. **2**, 373.

[2]) Ann. Chim. [3] **52**, 385.

[3]) Compt. rend. **1888, 106,** 1530; **1888, 107,** 240; **1890, 110,** 1032; **1891, 113,** 643.

[4]) Ber. **1880,** 725.

der Einwirkung von geschmolzenem NaOH bei dunkler Rothgluth ausgesetzt gewesen war. Die Analyse ergab die Formel $Fe_2O_3.H_2O$ sehr genau, und Groth bestimmte die Krystallform als übereinstimmend mit dem Eisenglanz.

Auch in dem Schlamm der Aetznatronkessel von der Aetznatronbereitung fanden Brunck und Graebe dergleichen Krystalle.

Da schon von verschiedenen, sonst nur amorph und colloïdal auftretenden hydratischen Oxyden das wahre Hydrat aus einer alkalischen Lösung erhalten worden ist, wie $BeO.H_2O$ [1]), $Al_2O_3.3H_2O$ [2]), $MgO.H_2O$ [3]), $CdO.H_2O$ [4]), $(PbO)^3.H_2O$ [5]), $ZnO.H_2O$ [6]), $MnO.H_2O$ [3]), $CoO.H_2O$ [3]), $Tl_2O_3.3H_2O$ [6]), $(PbO)^2.H_2O$ [7]), so schien es nicht unwahrscheinlich, dass Roussin und dass Rousseau wie Brunck und Graebe krystallinisches Hydrat bereitet hätten. Es musste dann dem Gesetze gehorchen, dass es bei einer bestimmten Temperatur bis zu einem bestimmten (abnehmenden) Wasserdampfdruck unzersetzt blieb.

Im Folgenden theilen wir kurz das Ergebniss unserer Untersuchungen mit.

I. Gefrorenes Colloïd des Eisenoxyds.

Nachdem Wittstein angegeben hatte, dass das gelatinöse Eisenoxyd durch längeres Stehen unter Wasser krystallinisch wird, und Le Fort [8]) dem widersprochen, behauptete Le Roy [9]), dass eine niedere Temperatur dazu nothwendig ist (à la loupe on y distinguait facilement des paillettes cristallines). Limberger [10]) bestätigte dieses. Wittstein theilte schliesslich mit [11]), dass er ein frischbereitetes, gelatinöses Eisenoxyd eine Nacht über bis $-8^1/_2{}^0$ abgekühlt hatte, und bei einer 35maligen

---

[1]) van Bemmelen, dies. Journ. [2] **26**, 227.
[2]) van Bemmelen, Rec. Trav. Chim. **7**, 82.
[3]) de Schulten, Compt. rend. **107**, 72; **109**, 266.
[4]) Ditte, Compt. rend. **94**, 1310.
[5]) Ville, Compt. rend. **101**, 375.
[6]) Doug. Carnegie, Chem. news **60**, 113.
[7]) Luedeking, Am. Ch. J. **13**, 120.
[8]) Journ. Pharm. **20**, 240 (1851). [9]) Das. **25**, 359 (1853).
[10]) Vierteljahrsschr. f. pr. Pharm. **1**, 275; **2**, 372 (1853). [11]) Das. S. 373.

Vergrösserung eine sehr deutliche krystallinische Beschaffenheit beobachtet hatte; dass dagegen die nicht abgekühlte Substanz aus amorphen Körnchen bestand.

Wir bereiteten aus einer sehr verdünnten Lösung von Fe_2Cl_6 gelatinöses Eisenoxyd und setzten dasselbe (nach Abwaschen) einer künstlichen Kälte aus, zwischen -20^0 und -5^0, während 48 Stunden. Im kalten Winter 1890/1891, bei einer Temperatur zwischen -13^0 und -11^0, setzten wir eine neue frisch bereitete Portion dieser Kälte aus während 4 Tagen, und noch 9 Tage bei -3^0 bis -2^0. Die Substanz war amorph geblieben; sie zeigte unter dem Mikroskop bei 300maliger Vergrösserung nicht die geringste krystallinische Beschaffenheit. Auch das Verhalten des in dem trocknen Colloïd gebundenen Wassers bei verschiedenen Temperaturen und Wasserdampfdrucken war dasselbe geblieben, wie aus der folgenden Tabelle erhellt.

Tabelle I.

Temperatur	Druck des Wasserdampfes	a. Gefrorenes Colloïd. Zahl der Mol. H_2O	b. Nicht gefror. Colloïd. Zahl der Mol. H_2O
$\pm 15^0$	Zwischen Filtrirpapier an der Luft schnell ausgepresst	7,4	>7
$\pm 15^0$	9,374 Mm. = 84 %[1]	± 7--6,1 (nach 2 Wochen)	± 7—6,4 (nach 2 Wochen)
$\pm 15^0$	± 70 %[2]	4,8—4,2 (nach 3 Monaten)	4,5—4,2 (nach 3 Monaten)
$\pm 15^0$	0,0 Mm.[3]	2,0—1,5 (nach 2 Monaten)	2,0—1,46 (nach 2 Monaten)
100^0	In Zimmerluft	0,97—0,9	—0,96
100^0	0,0 Mm.	0,87	1,37—0,96 (nach 24 Stunden)
150^0	0,0 Mm.	0,54—0,48	0,57

[1]) Bedeutet: 84 % des Druckes des bei 15^0 gesättigten Wasserdampfes. Erhalten durch Hinstellen der Substanz über Schwefelsäure von der Zusammensetzung $H_2SO_4 . 17H_2O$.

[2]) Erhalten durch Stehenlassen in gewöhnlicher Zimmerluft in meinem Privat-Laboratorium.

[3]) Desgleichen über concentrirter Schwefelsäure.

Zum besseren Verständniss derselben machen wir darauf aufmerksam, dass bei dem colloïdalen Eisenoxyd unter diesen Umständen kein stabiles Gleichgewicht zu erhalten ist. Es ist schon von Anfang an nicht homogen[1]); es modificirt sich fortwährend, und giebt Wasser ab, wenn auch dieser Process Jahre dauert. Wenn also zwei Zahlen angegeben sind, z. B. 2—1,5 (2 Monate) bei 15°, so bedeutet dieses, dass, als der Wassergehalt nach einigen Tagen 2,0 erreicht hatte, er noch weiter abnahm mit abnehmender Geschwindigkeit und nach 2 Monaten 1,5 betrug, ohne dass noch ein vollkommen stabiles Gleichgewicht erreicht war. Bei höheren Temperaturen, 100°, 150° u. s. w. gilt dasselbe; nur gelten da Stunden und Tage, statt Tage und Monate.

Diese Zahlen beweisen, dass das Colloïd durch die Kälte und das Ausfrieren des eingeschlossenen Wassers keine bedeutende Aenderung erfahren hat, und keineswegs in das Hydrat übergegangen ist. Es verhält sich wie das nicht gefrorene, über dessen Eigenschaften ich auf frühere Mittheilungen verweise.[2])

Ich muss annehmen, dass Wittstein, Le Roy und Limberger sich durch eine optische Täuschung haben irre führen lassen. Die von Wittstein aus seiner Analyse abgeleitete Formel $Fe_2O_3 . 3H_2O$ (er trocknete die Substanz nur $^1/_2$ Stunde lang bei 100°) ist überdies werthlos.

II. Eisenoxyd aus Nitroprussidnatrium.

Bei Behandlung der Krystalle von Nitroprussidnatrium unter vorsichtiger Erwärmung mit starker Kalilauge (von 50 %) lösen sie sich mit gelber Farbe; die Lösung wird bei fortgesetzter Erwärmung allmählich farblos. Sie kann mit Wasser verdünnt und erwärmt werden, ohne etwas abzusetzen. Dagegen scheidet sich aus einer Lösung in verdünnter Kalilauge (mit wenigen Procent. Kali) amorphes Oxyd ab, worunter sich glänzende Häutchen befinden, welche den Eindruck von Krystallblättchen

[1]) Brescius, dies. Journ. [2] 3, 272.

[2]) Rec. Trav. Chim. 7, 106—114. v. Bemmelen: Sur le colloïde de l'oxyde ferrique.

hervorbringen können. Eine Lösung in 30proc. Kali trübt sich beim Erhitzen plötzlich, und es scheiden sich vornehmlich diese glänzenden Häute ab. Unter dem Mikroskope lassen sich nur amorphe Theilchen erkennen. Ein dichteres (schwereres) Oxyd, ohne Häutchen, welches (mikroskopisch beobachtet) aus mehr durchsichtigen Körnchen besteht, lässt sich aus einer 20—30-procent. Kalilösung erhalten, wenn sie nicht höher als 70°—80° und sehr anhaltend erhitzt wird.

Es bestätigt sich also auch hier, dass, gemäss der Concentration der Lösungen, der Temperatur und der längeren Erwärmung, die Abscheidung schneller oder langsamer geht, und das wasserhaltige Oxyd sich in einem mehr oder weniger dichten Zustande abscheidet. Jedoch es gelang nicht, das Hydrat im krystallinischen Zustande zu erhalten.[1])

Wird die alkalische Lösung eingedampft und also stärker erhitzt, dann bildet sich krystallinisches Kaliumferrit (s. unten).

III. Eisenoxyd aus den Roussin'schen Salzen.[2])
(Kaliumnitrosoferrosulfür und Ammoniumnitrosoferrosulfür.)

Es wurde aus dem Ammonium- und dem Kaliumsalze bereitet.

Das Kaliumsalz (nach Pawel) ergab sowohl mit verdünnter als mit starker Kalilauge nur amorphes, wasserhaltiges

---

[1]) Weith, Ann. Chem. 147, 312 u. Städeler, das. 151, 1, welche die Abscheidung des Eisenoxyds aus Nitroprussidnatrium beobachtet haben, erwähnen nichts davon, dass dieses Oxyd krystallinisch wäre. Pawel, Ber. 1882, 2600, spricht dagegen von „Eisenoxyd, das bei längerem Digeriren in rothes krystallinisches übergeht." (S. 2614.)

[2]) Es sei uns erlaubt, hier noch einiges über diese Bereitung mitzutheilen, die leicht misslingt, oder eine geringe Ausbeute giebt. Die ursprüngliche Vorschrift von Roussin (1858) ist zu unbestimmt, wie auch die von Porczinsky (1863), Rosenberg (1879) und Demel (1879). In Pawel's Vorschriften (Ber. 1879, 1407, 1949) für das Kalisalz hat sich ein Fehler eingeschlichen. Die letzte von Pawel gegebene Vorschrift (Ber. 1882, 2612) ist brauchbar. Wir fanden jedoch, dass die Bereitung des Ammoniumsalzes die beste Ausbeute liefert, wenn sie, wie folgt, ausgeführt wird:

1. 40 Grm. $NaNO_2$ (von 95%) in 200 Ccm. Wasser gelöst. — 2. 40 Grm. Ammoniak von 22% zur Hälfte mit H_2S gesättigt und mit 160 Ccm. Wasser verdünnt. — 3. 105 Grm. $FeSO_4 . 7H_2O$, gelöst

Eisenoxyd. Das Ammoniumsalz wurde gelöst in Kalilauge von verschiedener Stärke, von 50%, 40%, 30%, 20%, 10%, 5% und 1%, und längere Zeit auf 90°—100° erwärmt. In der 50procent. Kalilösung fand meist keine Abscheidung von Oxyd statt, indem die Lösung braunroth wurde. Eine Lösung in starker Natronlauge gab nach Verdünnen und fortgesetztem Erwärmen eine Abscheidung von Eisenoxyd, das wieder die glänzenden Häutchen zeigte, die scheinbar krystallinisch, jedoch unter dem Mikroskop amorph waren. Was die übrigen Lösungen anbetrifft, so entstehen in concentrirterer mehr Häutchen, welche sich mehr an den Glaswänden abscheiden; sind die Lösungen verdünnter, so ist das Oxyd dichter und körniger. Die 1procent. Kalilösung ergiebt das meist körnige und am hellsten gefärbte (ziegelroth). Auch wird dieses, und zwar noch besser, erhalten, wenn die alkalische Lösung in siedendes Wasser getröpfelt, oder wenn in die siedende Lösung des Salzes die verdünnte Kalilösung getröpfelt wurde. Es war jedoch nicht krystallinisch, nur feinkörnig. Das ausgewaschene und durch Schlämmen von den leichteren Theilen befreite rothbraune Pulver wurde analysirt.

Es hatte aus der Kalilösung eine geringe Menge Kiesel-

---

in 800 Ccm. Wasser. 1. und 2. wurden gemischt und zum Kochen erhitzt, dann 3. in einem Strahle eingegossen. Nun wurde über der freien Flamme rasch erhitzt, so dass die Flüssigkeit unter Zufügen von etwas Ammoniak während ¼ Stunde lang lebhaft siedete. So rasch wie möglich wurde heiss filtrirt, weil sich sonst schon Krystalle absetzten. Bei der Abkühlung krystallisirten 30 Grm. Ammoniumsalz aus, und die Mutterlauge war nur schwach gelb gefärbt. Diese Krystalle wurden in Wasser gelöst zu einer nicht zu concentrirten Lösung, dann abfiltrirt und etwas Ammoniak zugemischt. Dann wurden bei langsamer Krystallisation gut ausgebildete Krystalle erhalten.

Wenn dagegen, in Uebereinstimmung mit Pawel's Vorschrift, 20 Grm. $NaNO_2$ genommen wurden, und die Lösung nicht über freier Flamme gekocht, sondern auf dem Wasserbade erhitzt wurde, schied sich eine beträchtliche Masse Substanz ab, und krystallisirten aus dem Filtrat nur 3 Grm. Salz aus. Als nun diese abgeschiedene Masse mit der Mutterlauge und noch 20 Grm. $NaNO_2$, und etwas NH_3 eine Zeit lang erhitzt wurden, verschwand die Masse grösstentheils und wurden noch 10 Grm. Salz erhalten, nebst einer sehr wenig gefärbten Mutterlauge. Auf diese Erfahrung ist obige Vorschrift gegründet, die eine grössere Menge Nitrit enthält, als Pawel für das Kalisalz angiebt.

säure, Kalk und Kali absorbirt, die auch durch längeres Auswaschen nicht entfernt wurden. Es enthielt, über Schwefelsäure getrocknet und auf die reine Substanz berechnet:

Tabelle II.

	Aus dem Ammoniumsalze	Aus dem Kaliumsalze
Ausgetrieben bei 100° in einem trocknen Luftstrome	0,26 Mol. H_2O	0,2 Mol. H_2O
Ausgetrieben bei Glühhitze	0,57 Mol. H_2O	0.56 Mol. H_2O
Im Ganzen	0,83 Mol. H_2O	0,76 Mol. H_2O
Kali	0,03 Mol. H_2O	nicht best.

Es hatte sich also ein amorphes Eisenoxyd gebildet, das noch nicht 1 Mol. H_2O enthielt. Es zog fast kein Wasser aus der Luft an und stimmt also überein mit dem gewöhnlichen gelatinösen Eisenoxyd, nachdem dieses längere Zeit mit siedendem Wasser behandelt worden ist.[1])

Es ist uns also nicht gelungen, aus den Roussin'schen Salzen ein krystallinisches Hydrat abzuscheiden, und bleibt es wahrscheinlich, dass Roussin sich geirrt hat. Analysenzahlen hat er nicht mitgetheilt. Auch aus einer heissen, sauren Eisenchloridlösung, die mit Ammoniak versetzt wird, kann mitunter ein wasserhaltiges Oxyd sich abscheiden, welches flimmert und scheinbar krystallinisch ist; unter dem Mikroskope zeigt es sich als polygone Häute mit scharfen Rändern, oft mit einspringenden Ecken. Diese Art Abscheidung wurde ebenso von Herrn Schreinemakers beobachtet bei der wiederholten Bestimmung des Eisenoxyds in einer wässrigen Lösung der Krystalle von $Fe_2Cl_6 . 2HCl . 4H_2O$, ohne dass die Umstände ermittelt wurden, wobei sie stattfindet, denn oft schied sich nur das gewöhnliche Colloïd ab.

[1]) Davies bestimmte auf diese Weise nach 112 Stunden einen Gehalt von 5,77% H_2O = ungefähr $^1/_2$ Mol., und nach 1000 Stunden bei 50°—60° einen Gehalt von 4,1% H_2O. (Chem. Soc. 4, 69, 1866.)

Die Farbe war auch ziegelroth geworden, das spec. Gew. war auf 4,545 gestiegen.

IV. Das Kaliumferrit und das daraus abgeschiedene Eisenoxyd.

Wie oben erwähnt, hat G. Rousseau behauptet, dass er bei sehr hohen Temperaturen (800°—1000°) Eisenoxydhydrat, krystallinisch und von der Formel des Göthits, bereitet habe, worin nur eine kleine Menge Wasser durch Kali isomorph vertreten sei. Er behandelte ein amorphes Eisenoxyd, welches ungefähr eine Menge von 2 Mol. H_2O enthielt, mit Aetzalkalien, oder mit Alkalicarbonat und Alkalichlorür. Da colloïdales Eisenoxyd schon bei 500° alles Wasser abgegeben hat, war diese Behauptung sehr befremdend, umsomehr als unter diesen Umständen eine Alkaliverbindung entstehen muss: Kaliumferrit oder Natriumferrit. Wir haben Folgendes beobachtet:

Kaliumferrit. Wenn amorphes Eisenoxyd, wasserhaltig oder wasserfrei, mit starker Kalilauge erhitzt wird, so verschwindet allmählich das Eisenoxyd, und es entstehen Krystalle, in der Form quadratischer Platten, von schwach grüner Farbe. Sie erreichen eine Seitenlänge von 40 Mikrons. Wird das Erhitzen fortgesetzt, und die Kalilösung so weit concentrirt, dass sie beim Abkühlen zu einer festen (nicht mehr viscösen) Masse erstarrt, dann verschwinden die quadratischen Platten allmählich und werden ersetzt durch oktaëdrische Krystalle, ebenfalls von schwach grüner Farbe.

Wird Eisenoxyd mit K_2CO_3 und KCl geschmolzen, dann entstehen gleich die oktaëdrischen Krystalle, wie aus dem Folgenden erhellt. Ein Ueberschuss von beiden Salzen wurde mit Eisenoxyd im Platintiegel in einem kleinen Ofen von Hempel geglüht, wobei das KCl sich langsam verflüchtigte. Nach einer halben Stunde war das Fe_2O_3 noch grösstentheils amorph; eine halbe Stunde später waren schon durchsichtige lichtgrüne Kügelchen zu sehen; eine halbe Stunde später hatten sich die Kügelchen vergrössert, und waren krystallinisch geworden; nach einer weiteren halben Stunde waren es deutliche oktaëdrische Krystalle geworden, von 3 bis 10 Mikrons Durchmesser. Bei längerem Erhitzen auf dieselbe Temperatur konnten noch grössere Krystalle erhalten werden (von 30 Mikrons Kantenlänge). Ob Eisenoxyd verwendet wird,

das viel oder wenig Wasser gebunden hält — oder das wasserfrei ist, oder so stark geglüht ist, dass es kein Wasser mehr zu sich nimmt und unlöslich in Säuren und von schwarzer Farbe geworden ist, — das Alles ist gleichgültig, immer werden dieselben oktaëdrischen Krystalle erhalten. Da sie also auch entstehen, wenn K_2CO_3, KCl und Fe_2O_3 ganz wasserfrei gemacht werden, bei einer Temperatur, wobei das KCl sich verflüchtigt, so müssen sie wasserfrei sein und ein Kaliumferrit darstellen, wie sich auch aus der Analyse ergeben hat (s. S. 508).

Werden die Krystalle durch Behandeln mit Wasser von der Gangmasse befreit, oder ziehen sie aus der Luft Wasser an, dann werden sie allmählich braunroth und verlieren in demselben Maasse an Durchsichtigkeit. Sie zeigen bald eine trübe Oberfläche. Bei den Platten findet die Aenderung rascher statt als bei den Oktaëdern.

Dr. J. L. C. Schroeder van der Kolk hatte die Güte, die Krystalle optisch zu untersuchen.

Die frisch bereitete Schmelzmasse wurde dazu unter sogenannten Xylolbalsam fein gerieben, um aller Einwirkung von Feuchtigkeit vorzubeugen. Es gelang auf diese Weise, die Krystalle in noch ganz durchsichtigem Zustande zu erhalten und zu beobachten.

Die Platten sind ziemlich rein quadratisch, deutlich doppeltbrechend, wahrscheinlich rhombisch (∞P, $0P$). Tetragonal sind sie nicht, weil sie bei gekreuzten Nicols nicht dunkel sind, und nicht hexagonal, weil keine einzelne hexagonale Begrenzung beobachtet wird. Am wahrscheinlichsten sind sie rhombisch (∞P, $0P$ oder $\infty \breve{P} \infty$, $\infty \bar{P} \infty$, $0P$, wobei ∞P ungefähr rechteckig sein muss). Einige löschen nach der Diagonale aus, andere parallel den Seitenkanten.

Der Quadratform der Platten wegen liegt es am meisten auf der Hand, dass die Krystalle dem rhombischen System angehören. Nach den optischen Eigenschaften allein, wäre das monokline System auch möglich. Einzelne Platten zeigen eine schiefe Auslöschung (Axendispersion).

Die Oktaëder zeigen keine (oder fast keine) Doppelbrechung. Sie sind also am wahrscheinlichsten regulär.[1])

[1]) Da die Dicke der Oktaëder viel grösser ist wie die der Platten, und doch die Doppelbrechung nicht (oder wenig) bemerkbar ist, tritt hier

Die oktaëdrische Form stimmt mit derjenigen des natürlichen Magnesiumferrits[1]) Fe_2O_3MgO — und des von Deville aus Fe_2O_3 und MgO durch Glühen in einem Strome HCl bereiteten Fe_2O_3MgO (neben Periklas).[2])

Von der Krystallform des Fe_2O_3CaO, durch Percy aus Eisen oder Hämatit mit Kalk bei Weissgluth bereitet, ist nur angegeben[3]), dass sie „acicular" war („1—2 inch in length"); sie enthielten noch 1,35% SiO_2 und 0,72% FeO.

Analysirt wurden:

A. Die bei Glühhitze erhaltenen Oktaëder, schnell ausgewaschen, bis die Reaction auf Chlor ausblieb, und dann auf porösem Porzellan eine kurze Zeit, weiter über Schwefelsäure bei $\pm 18°$ getrocknet. Sie waren nur wenig hygroskopisch. Die Erhitzung bei 100°—150° fand statt im wasser- und kohlensäurefreien Luftstrome (wie auch bei allen folgenden Analysen).

B. Dieselben, nicht auf porösem Porzellan vom anhängenden Wasser befreit, sondern ein paar Tage an die Luft gestellt; sie waren sehr hygroskopisch.

C. Dieselben, mit warmem Wasser digerirt, bis die alkalische Reaction so gut wie verschwunden war. Ueber Schwefelsäure getrocknet und wieder der Luft ausgesetzt.

D. Ein Gemisch von Oktaëdern und Platten, bereitet mit Kalilösung im silbernen Tiegel, mit warmem Wasser ausgewaschen.

E. Platten, bereitet mit Kalilösung im silbernen Tiegel und ausgewaschen.

F. Platten, ebenso bereitet, sehr lange ausgewaschen, bis die alkalische Reaction ganz verschwunden war.

Bei D, E und F wurde das amorphe Eisenoxyd, welches noch in gewisser Menge vorhanden war, durch Schlämmen so viel als möglich entfernt.

Die Ergebnisse der Analysen sind in Molekülen, nicht in Procenten berechnet, und geben also gleich die Zusammensetzung an. Die Kieselsäure ist abgezogen, weil sie wahrscheinlich kein wesentlicher Bestandtheil der Verbindungen ist, sondern als „feste Lösung" in der Substanz anwesend ist. Sie betrug 1%—2,5%. Die Spuren von Kalk und Magnesia sind wohl isomorph als Calcium- und Magnesiumferrit mit krystallisirt.

Da die Procente nicht angegeben sind, so fehlt dadurch die gewöhnliche Controle der Genauigkeit der Analyse. Um diese Controle zu

---

vielleicht Dimorphie auf. Wäre die Isotropie der Pyramiden angezeigt, dann wäre solches bewiesen.

[1]) Von Rammelsberg beschrieben (1858).

[2]) Von Deville bereitet 1861. (Reguläre Oktaëder).

[3]) Percy, Phil. Mag. [4] **45**, 455.

behalten, ist die Summe der bestimmten Bestandtheile in Procenten angegeben.

Zur Beurtheilung der erreichten Genauigkeit, bei diesen wie bei allen folgenden Analysen, theilen wir mit, dass die analysirten Mengen zwischen 1200 und 600 Mgrm. betrugen. Also wird eine Differenz von ± 1 Mgrm., bei der Analyse gefunden, eine Differenz machen in der berechneten Molekül-Formel:

Für Wasser (bei der Zusammens. $Fe_2O_3H_2O$) von 0,008—0,016 Mol. H_2O.
Für Kali (bei der Zusammens. $Fe_2O_3K_2O$) von 0,002—0,004 Mol. K_2O.
Für Natron (bei der Zusammens. $Fe_2O_3Na_2O$) von 0,003—0,006 Mol. Na_2O.

Ein Fehler von ± 1 Mgrm. macht also nur eine Differenz von 1—2 Hundertstel-Molekül Wasser, und noch weniger für das Alkali, in der in Molekülen angegeben Zusammensetzung.

Tabelle III.

Auf 1 Mol. Fe_2O_3 enthält die Substanz:

	H_2O im lufttr. Zustande Mol.	H_2O im trocknen Raum Mol.	H_2O bei 100° Mol.	H_2O bei 140° bis 150° Mol.	K_2O Mol.	CaO Mol.	Summe der bei den Analysen bestimmten Bestandth.
A	—	0,59	0,59	0,59	0,83	0,01	100,1 %
B	wird sehr nass	±2,5	—	—	0,7	Spur	99,6 „
C	1,84	1,3	1,04	—	0,085	0,015	100,7 „
D	3,1	2,3—1,0	0,7	—	0,04	Spur	99,8 „
E	2,8	1,1	0,7	—	0,06	0,015	100,7 „
F	2,9	1,03	0,7	—	0,01	0,02	101,1 „

Aus A erhellt, dass die anhydrische Kaliverbindung $Fe_2O_3K_2O$, rasch gewaschen und trocken geworden, nur zum kleineren Theil durch das Wasser zersetzt war; 0,8 Mol. K_2O war noch mit dem Eisenoxyd grösstentheils chemisch gebunden, oder besser gesagt: für $^8/_{10}$ der Masse war das $Fe_2O_3K_2O$ noch unzersetzt. Darum war die Substanz noch wenig hygroskopisch, das aufgenommene Wasser noch gering und dabei stark gebunden.

Dagegen: wenn die feuchte Substanz einige Zeit liegen bleibt (B), zersetzt sich allmählich das Ferrit, wodurch das Kali frei wird, viel Wasser aus der Luft anzieht, und im trocknen Raum noch viel zurückhält (2,5 Mol.)

Salm-Horstmar hat im Jahre 1852[1]) ein Kalium- und

[1]) Dies. Journ. 55, 346.

ein Natriumferrit analysirt, das er durch kurzes Glühen von Fe_2O_3 mit Alkalicarbonat erhalten und so schnell wie möglich ausgewaschen hatte. Dasselbe kann also noch nicht krystallinisch gewesen sein. Er fand:

im Kalisalz	0,8 Mol. K_2O,
im Natronsalz[1])	0,6 Mol. Na_2O.

Da nun Schaffgotsch im Jahre 1838 schon bestimmt hat, dass aus Natriumcarbonat durch Fe_2O_3 bei Glühhitze 1 Mol. CO_2 ausgetrieben wird[2]), so ist die Formel des krystallinischen Kalium- oder Natriumferrits ohne Zweifel $Fe_2O_3K_2O$ und $Fe_2O_3Na_2O$.[3])

V. Das Natriumferrit und das daraus abgeschiedene wasserhaltige Eisenoxyd.

Natriumferrit. — Die Bildung dieser Verbindung wurde erforscht beim Erhitzen des Eisenoxyds:

a) mit concentrirter Natronlauge — im Silbertiegel;

b) mit geschmolzenem NaOH, bei Anfang der Rothgluth — im Silbertiegel;

c) mit geschmolzenem Na_2CO_3 und NaCl in einem Hempel'schen Ofen — im Platintiegel.

Die Versuche wurden verschiedentlich wiederholt.

a) Die Natronlösung enthielt anfänglich 5—4 Mol. H_2O auf 1 Mol. NaOH.

Die erste Einwirkung verräth sich durch das allmähliche

---

[1]) Ich berechne aus seinen Zahlen 1,0 Mol. Na_2O.

[2]) Pogg. Ann. 43, 117.
Seine Zahlen, in Mgrm.-Mol. umgerechnet, sind die folgenden:

	Mol. Fe_2O_3:	Mol. ausgetrieb. CO_2:
I.	2,6	2,9
II.	3,14	3,34
III.	2,15	2,18.

[3]) Löwig hat eine Bereitung von NaOH beschrieben aus Natriumcarbonat und Eisenoxyd. Die Kohlensäure wird ausgetrieben, und das Natriumferrit durch Wasser zersetzt. Merkwürdigerweise sieht Mendelejeff (in seinem neu erschienenen Lehrbuch der anorg. Chemie S. 1017) darin eine Contactwirkung, oder eine Reaction der folgenden Art: eine geringe Menge Soda mit Fe_2O_3 giebt $Fe_2O_3CO_2$, das in Fe_2O_3 und CO_2 zerfällt, welches von Neuem in die Reaction eingeht u. s. w.

Gelbwerden des Eisenoxyds (goldgelb im auffallenden, grüngelb im durchfallenden Lichte). Bald entstehen grünliche Krystalle, Säulen oder Stäbchen[1]), meist zu zwei gekreuzt, von 10—16 Mikrons Länge, die bis 30—50 Mikrons wachsen. Das amorphe Oxyd verschwindet allmählich ganz. Die Krystalle wurden analysirt (Anal. G. auf Seite 512). Bei fortgesetztem Erhitzen wird das Wasser ausgetrieben, und es steigt die Temperatur. Sobald das Aufwallen der Flüssigkeit, durch das Kochen des Wassers verursacht, aufhört, und dabei Dunkelrothgluth erreicht ist, werden die Krystalle angefressen, abgerundet und getheilt. Es entstehen nun allmählich dreieckige und hexagonale Platten, die im durchfallenden Lichte, je nach ihrer Dicke, grüngelb, gelb bis roth aussehen. Daneben, oder wohl allein, treten kleinere Krystalle von rhomboëdrischer Gestalt auf[2]), von 4—5 Mikrons Länge. Beide wachsen weiter. Die hexagonalen Platten zeigen $0P$ mit ∞P oder P; optisch negativ. Nur einzelne haben Stäbchenform.

b) Wenn nun das Fe_2O_3 gleich mit festem Aetznatron (ungefähr $(NaOH)_2H_2O$) erhitzt wird, und das halbe Molekül Wasser rasch ausgetrieben ist, so erscheinen die gekreuzten Säulen nicht, sondern gleich die hexagonalen Platten und die rhomboëdrischen Krystalle. Wird der Tiegel über der Gasflamme nicht stark erhitzt, so dauert es wohl zwei Stunden, bis Krystalle erscheinen. Erhitzt man gleich fast bis Dunkelrothgluth, so erscheinen die ersten hexagonalen Platten von ± 10 Mikrons (wenn die Rhomboëder ausbleiben) ungefähr nach einer halben Stunde, und dann wird die amorphe Masse des Eisenoxyds ziemlich schnell in hexagonale Platten umgesetzt. Die Krystalle wachsen bis zu 25 und 40 Mikrons, und auch deutlich in der Dicke. Wir sind noch nicht im Stande, genau anzugeben, unter welchen Umständen allein hexagonale oder allein rhom-

---

[1]) Diese Säulen sind wahrscheinlich tetragonal, die Kreuze zeigen oft nicht die geringste Differenz. Einaxig. Optisch positiv. (Nach Dr. S. v. d. Kolk.)

[2]) Zwei gegenüberstehende Ecken sind meist abgestumpft. Die Krystalle sind pleochroitisch, sie sind nicht monoklin oder triklin, weil sie fast gerade auslöschen, sie sind wahrscheinlich nicht rhombisch, weil sehr viele das Minimum der Absorption nach der längsten Axe zeigen. Am wahrscheinlichsten sind sie hexagonal. (Nach Dr. S. v. d. Kolk.)

boëdrische sich bilden. Oft wurden nur rhomboëdrische (oder wenigstens hauptsächlich) erhalten, bisweilen erschienen die beiden nebeneinander. Auch ist es uns vorgekommen, dass erst die Platten und später bei stärkerem Erhitzen die rhomboëdrischen Krystalle hervortraten. Bei der Besprechung der Krystalle von Brunck und Graebe (s. unten VII) kommen wir auf die hexagonalen Platten zurück. (Die ersten sind analysirt sub J, die zweiten sub H, Seite 512.)

c) Es wurde ein Ueberschuss von Na_2CO_3 und von NaCl gegenüber dem Fe_2O_3 genommen. Das NaCl beförderte die Verflüssigung des Gemisches. Das Eisenoxyd verliert sein Wasser und wird gelbes oder gelbgrünes, noch amorphes Natriumferrit. Bald erscheinen dünne Nadeln[1]) von 2 Mikrons Dicke und 12—15 Mikrons Länge, die bis 200—300 Mikrons wachsen können; auch werden mitunter hexagonale Platten beobachtet. Bei stärkerem Erhitzen im Hempel'schen Ofen erscheinen kleine, grünliche, kugelförmige Krystalle, pleochroitisch und stark doppelbrechend, von 2—25 Mikrons Durchmesser. Wenn starke Glühhitze vom Anfang an gegeben wird, zeigen sich wohl erst kleine Nadeln, aber nach einer halben Stunde herrschen die kleinen kugelförmigen Krystalle vor. (Siehe Analyse sub K, Seite 512.) Daneben fehlen nie einige grüngelbe Nadeln von grösserer Dimension. Bei der höchsten Hitze im Hempel'schen Ofen schien es, als ob die kugelförmigen Krystalle und die Nadeln einen Anfang von Schmelzung erlitten; zu gleicher Zeit bildeten sich zunehmend kleine, schwarze Körper, scheinbar amorph. Als bei einem Versuch der Zutritt von Sauerstoff mangelhaft gewesen war, ergab sich die schwarze Masse als ein magnetisches Eisenoxyduloxyd, frei von Natron (siehe Analyse L unten), mit noch etwas Natriumferrit gemischt. Bei genügendem Zutritt von Sauerstoff war das schwarze Pulver nicht magnetisch. Ob bei hoher Temperatur das Natriumferrit sich wieder in Fe_2O_3 und Na_2O spaltet, müssen wir noch untersuchen.

Die Analysen der Krystalle ergaben folgendes:

---

[1]) Die Nadeln sind schwer bestimmbar. Sie löschen gerade aus; können also rhombisch oder hexagonal sein. (S. v. d. Kolk.)

Tabelle IV.

Im Wasserdampf-Vacuum bei 15° getrocknet. Auf 1 Mol. Fe_2O_3.

	Mol. Natron	Mol. H_2O über 100° ausgetr.[1])	Mol. H_2O bei 100° ausgetr.[1])	Summe der bestimmten Bestandtheile	Bemer
G^1 Gekreuzte Säulen von ± 15 Mikrons	0,65 Na_2O	0,60 H_2O	0,34 H_2O	100,2 %	waren zieml. f als sie Schwefe stellt w
G^2 gekreuzte Säulen von 30—40 Mikrons	0,88 Na_2O	0,2 H_2O	0,08 H_2O	99,5 %	so schn möglich gewasc ausgep
H rhomboëdrische Krystalle	0,65 Na_2O	0,33 H_2O	0,41 H_2O	100,0 %	–
J hexagonale Platten von ± 40 Mikrons	0,92 Na_2O	0,107 H_2O	0,0 H_2O	100,5 %	wenig skopi
K kugelförmige Krystalle	0,95 Na_2O	0,02 H_2O	0,06 H_2O	99,8 %	dass
L schwarze Substanz, magnetisch	1 Ml. Fe_3O_4 auf 0,31 Ml. $Fe_2O_3.Na_2O$			100,2 %	dass

Diese Analysen beweisen, dass die verschiedenen Krystallformen, Säulen, hexagonale Platten, rhomboëdrische und kugelförmige Krystalle, Nadeln, alle zur nämlichen Verbindung, anhydrisches $Fe_2O_3.Na_2O$, gehören. Sie werden durch Wasser zersetzt, jedoch langsamer als das Kaliumferrit. Die Säulen von G^1 und die rhomboëdrischen Krystalle von H waren schon zu einem Drittel zersetzt, als sie über Schwefelsäure gestellt wurden. Das Eisenoxyd dieses zersetzten Theils in G^1 hielt bei 15° im Vacuum $2^2/_3$ Mol. H_2O fest (auf 1 Mol. Fe_2O_3), in H etwa 2 Mol. Bei 100° hielt G^1 davon (auf 1 Mol. Fe_2O_3) noch $1^3/_4$ Mol., und in H fast 1 Mol. Wasser fest. Dieses Verhalten beweist, dass in G^1 und H amorphes wasserhaltiges Eisenoxyd entstanden war, und dass ausserdem in G^1 die Krystalle durch zu langsames Austrocknen über Schwefelsäure noch weiter zersetzt worden waren, so dass die Menge von 0,94 Mol. H_2O auch theilweise auf Rechnung des freigewordenen, aber nicht entfernten Na_2O gestellt werden muss. Die grösseren und viel schneller ausgewaschenen und ausgepressten Säulen G^2

[1]) Die Summe der Mol. H_2O in der dritten und in der vierten Spalte machen also den ganzen Wassergehalt aus, bei 15° im trocknen Raum.

und die hexagonalen Platten J waren nur zu $\pm {}^1/_{10}$ zersetzt, und dieses Zehntel enthielt nur wenig mehr, als 1 Mol. H_2O. Die kugelförmigen Krystalle K waren vom Wasser fast noch nicht angegriffen; sie waren bei einer höheren Temperatur gebildet.

Die Beobachtungen weisen darauf, dass die Temperatur den grössten Einfluss auf die Verschiedenheit der Krystallformen hat. Die Säulen entstehen bei der niedrigsten, die kugelförmigen Krystalle bei der höchsten der angewandten Temperaturen. Für die anderen ist die Aufeinanderfolge unsicher, und laufen die Versuche auseinander. Dies kann den ungleichen Temperaturen in verschiedenen Theilen des Tiegels zugeschrieben werden. Dass die Formen ineinander übergehen können, ist ausser Zweifel. Dass die Form der hexagonalen Platten bei $\pm$ 400° die stabilste ist, wird dadurch wahrscheinlich, dass Brunck und Graebe in ihrem Sodabadkessel, nachdem dieser monatelang im Gange gewesen war, eine so grosse Menge Krystalle nur von dieser Form gefunden haben.[1]) Weiter ist es merkwürdig, dass wir oft beim höheren Erhitzen Krystallskelette beobachtet haben. Auf diesem Gebiete bleibt auch beim Kalium- und Natriumferrit noch viel zu untersuchen übrig. — Es ist nicht unwahrscheinlich, dass die meisten der beobachteten Krystallformen dem hexagonalen System angehören.

Die hexagonalen Krystalle (von zwei Bereitungen) von Natriumferrit, die nach der Analyse nur 5% durch Wasser

[1]) Wir haben die Bereitung sehr oft wiederholt um hexagonale Platten zu gewinnen, wobei freilich oft nur rhomboëdrische entstanden. Die in Arbeit genommene Menge muss nicht zu gross sein, das sogenannte Ferrumcarbonicum der Apotheken bewährte sich am besten. Auch Ferrisulfat ist brauchbar, wenn man es in die Schmelze bringt, nachdem diese erst etwas abgekühlt ist, damit die chemische Reaction zwischen dem Sulfat und das Aetznatron keine zu hohe Temperatur hervorbringe. Also scheint ein sehr fein vertheiltes Eisenoxyd und eine Temperatur, die nicht viel über 400° geht, für die Bildung der hexagonalen Platten günstig zu sein. Eine Menge von 3 Grm. Fe_2O_3 auf 25 Grm. Aetznatron ist zu empfehlen.

Natriumferrit von der Krystallform des Eisenglimmers wurde schon von Hauer i. J. 1854 erhalten durch Erhitzen von Fe_2O_3 mit Natriumborat. Er hielt es jedoch für Eisenoxyd (Wien. Acad. 13, 456). Auch Daubrée erhielt Eisenglimmer aus Fe_2Cl_6 und Kalk, welches wahrscheinlich Calciumferrit gewesen ist. Wir haben uns überzeugt, dass rothe hexagonale Platten nach Hauer's Methode entstehen.

zersetzt waren, hatten, nach Trocknen über Schwefelsäure, ein spec. Gew. bei 19°.

I. 4,05
II. 4,09.

(Die Bestimmung geschah im Pyknometer unter Aethylenbromür). Um das spec. Gew. des Hydrats zu bestimmen, wurde die Substanz von II mit kaltem Wasser zersetzt. Nach einer Digestion während 12 Tagen war die Zusammensetzung geworden FeO_3. 0,95 H_2O. 0,05 Na_2O. Das spec. Gew. (unter Wasser) dieser Krystalle betrug (Schwefelsäure-trocken)

bei 14° . . . 3,72.

Das spec. Gew. der Krystalle von Brunck und Graebe betrug nach unserer Bestimmung (Schwefelsäure-trocken)

bei 19° . . . 3,74

indem die Herren Brunck und Graebe angeben

2,91.

Die Krystalle sanken in Methylenjodür von 3,32 spec. Gew. bei 22° unter.

Wenn die Metamorphose der Krystalle von Natriumferrit in Hydrat ohne Volumänderung statt fände, würde das spec. Gew. des letzteres 3,27 betragen; es erfolgt also eine Contraction.

Es war die Frage, ob die hexagonalen Krystalle des Natriumferrits, nachdem sie durch Einwirkung von Wasser in Hydrat übergegangen sind, aus einer concentrirten Lösung von Aetznatron wieder Natron aufnehmen; ob also der Proces umkehrbar ist.

Dazu wurden 5 Grm. Krystalle von Brunck und Graebe zwei Tage anhaltend geschüttelt mit 21,336 Grm. Lösung, die 450,7 Mgrm. NaOH im Grm. enthielt. Nach dem Versuch war der Gehalt 440,7 Mgrm. Wenn man annimmt, dass das Wasser der Krystalle in die Lösung übergegangen und durch Na_2O ersetzt wäre, dann berechnet sich der Gehalt auf 396 Mgrm. — wenn dagegen die Natronlösung das Wasser ohne Ersetzung zu sich gezogen hat auf 438 Mgrm. — wenn auch der kleine Natrongehalt der Krystalle in Lösung gekommen ist, auf 441, also gerade soviel wie beim Versuch gefunden ist. Es ist also wahrscheinlich, dass die starke Lösung des Natrons, bei gewöhnlicher Temperatur, den Krystallen Wasser entzogen hat ohne Ersetzung durch Na_2O.

Die Krystalle, wenn sie durch kurze Glühhitze das Wasser verloren haben, nehmen es nur in geringer Menge wieder auf. Mit Wasser digerirt, hielten sie zurück:

Bei 15° an der Luft . . .	0,5 Mol. H_2O
„ 15° im Dampfvacuum .	0,25 „ „
„ 100°	0,2 „ „ .

Schon seit längerer Zeit war es bekannt, dass ein durch Glühen in Säuren unlöslich gewordenes Eisenoxyd durch Erhitzen mit concentrirter Kali- oder Natronlauge wieder leicht löslich wird.[1]) Das ist jetzt erklärlich. Die dunkelbraune, ja schwarze Farbe des stark geglühten Eisenoxyds wird dabei gelb, und es bildet sich Ferrit, das durch die schwächste Säure schon zersetzt wird.

VI. Die Rousseau'schen Krystalle.

Es hält jetzt nicht schwer, Rousseau's Resultate zu deuten. — Rousseau hat ungefähr dieselben Zahlen erhalten, wie wir, als er die Krystalle analysirte, die er durch Erhitzen von wasserhaltigem Eisenoxyd mit Aetzalkalien oder mit Alkalicarbonat und Chlorkalium bei 800—1100° bereitete und darauf mit Wasser auswusch, und bei 100° trocknete. Er fand auf 1 Mol. Fe_2O_3 zwischen 1,6 und 0,56 Mol. H_2O, und von 0,15—0,06 Mol. K_2O oder Na_2O. Man vergleiche damit die Zahlen der Tabelle III, Analysen C, D, E und F. (Seite 508).

Rousseau hegt die Meinung, dass seine Krystalle die Zusammensetzung eines Hydrats haben, in welchem nur einige Hundertstel-Procent durch Alkali äquivalentgemäss ersetzt sind. „La constitution en est complexe, mais ramenable à des formules simples — comparables à celles des divers hydrates ferriques connus.“ Bei 1100° sollte er einmal ungefähr die Zusammensetzung des Göthits, $Fe_2O_3H_2O$, erhalten haben. Ja, wenn er eine Zusammensetzung findet:

$$Fe_2O_3 . 0{,}07\,Na_2O . 0{,}93 H_2O = 14(Fe_2O_3) . 13(H_2O) . Na_2O,$$

so meint er, dass diese letzte Formel die richtige Molekularformel ist, und dass ein 14mal polymerisirtes Hydrat vorliegt, in welchem $^1/_{14}$ durch Na_2O ersetzt ist. Er nimmt an, dass

[1]) Classen, Z. anal. Ch. 17, 182.

dieses Wasser schon in den Krystallen enthalten ist, wenn sie sich im Schmelztiegel bilden. Wie es möglich wäre, dass ein Hydrat, das nachher schon bei 100°—150° den grössten Theil und bei 400° den Rest seines Hydratwassers verloren hat (wie Rousseau selbst beobachtet hat), bei 800° und darüber entstehen sollte, das lässt er unberührt. Es ist klar: Rousseau hat keinen Göthit bereitet, sondern Kalium- oder Natriumferrit, die er mit Wasser zersetzt hat. Seine Krystalle waren Pseudokrystalle, die amorphes wasserhaltiges Eisenoxyd umschlossen und dessen Wassergehalt ganz zufällig gewesen ist.[1]) In seiner letzten Abhandlung[2]) theilt er jedoch mit, dass man ihn darauf aufmerksam gemacht habe, dass das Wasser beim Auswaschen eingetreten wäre. Trotzdem meint er, seine Behauptung festhalten zu können auf Grund des folgenden Versuchs. Er behandelte die Schmelzmasse aus dem Tiegel, sobald sie abgekühlt war, mit krystallisirbarem Glycerin und nachher mit absolutem Alkohol, um die Krystalle rein abzusondern, bei Abwesenheit von Wasser oder Wasserdampf. Nachdem sie bei 100° getrocknet waren (im trockenen Luftstrom?), hat er sie geglüht und das ausgetriebene Wasser gewogen. Er erhielt:

	I. Nach Behandeln mit Glycerin u. s. w.	II. Nach Behandeln mit Wasser	Diff.
Aus bei 800° bereiteten Krystallen .	9,68 % = 0,96 Mol. H_2O	14,5 % = 1,6 Mol. H_2O	4,8 %
Aus bei 1100° bereiteten Krystallen .	5,87 % = 0,53 Mol. H_2O	8,76 % = 0,85 Mol. H_2O	2,8 %

und schliesst daraus, dass wirklich bei diesen hohen Temperaturen 1,6 und 0,85 Mol. H_2O in den Krystallen enthalten sind, nebst einer kleinen Menge Kali. Das noch fehlende Wasser in I sollte das Glycerin an sich genommen haben; denn siedendes Glycerin dehydratirt allmählich Eisenoxydhydrat.

---

[1]) Dasselbe gilt wohl für die „Série de Manganites hydratés", die Rousseau angeblich aus K_2MnO_4 bereitet haben will, z. B.

$$12(MnO_2) . 4(H_2O) . Na_2O.$$

Compt. rend. **112**, 525 u. **113**, 643.

[2]) Compt. rend. 1891, **113**, 643.

Diese Methode, durch Behandlung mit Glycerin und absolutem Alkohol die Schmelzmasse zu lösen, ohne dass die Krystalle mit Wasser in Berührung kommen können, ist gewiss ungenügend. In der Schmelzmasse muss Kaliumferrit enthalten gewesen sein. Mit diesem könnten Glycerin und absoluter Alkohol unter Wasserbildung eine Kaliumverbindung erzeugen. Dieses Wasser könnte durch das freiwerdende Eisenoxyd gebunden werden. Man bedenke doch, dass wenigstens $^1/_2$ Mol. H_2O durch wasserfreies Eisenoxyd (das hier im Status nascens sich ausscheidet) sehr stark gebunden wird (siehe Tab. I und II auf S. 500 u. 504). Wenn auch trockenes Colloïd des Eisenoxyds beim anhaltenden Kochen mit Glycerin Wasser abgiebt, so schliesst das nicht aus, dass es bei gewöhnlicher Temperatur, wenn es aus dem Kaliumferrit anhydrisch frei wird, auch bei Anwesenheit von Glycerin oder absolutem Alkohol Wasser aufnimmt. Dazu kommt noch die grosse Hygroskopicität von Glycerin und von absolutem Alkohol. Der Versuch kann also für Rousseau's Ansicht nichts beweisen.

Rousseau hat noch mitgetheilt [1]), dass er ein krystallinisches Eisenoxydhydrat $Fe_2O_3H_2O$ (die Zahlen seiner Analyse hat er nicht mitgetheilt) aus Ferrioxychlorür bekommen hat — nämlich aus krystallisirtem $(Fe_2O_3)_2Fe_2Cl_6\,3H_2O$ und aus $(Fe_2O_3)_2Fe_2Cl_6$ — durch sehr lange fortgesetztes Kochen mit Wasser (150—200 Stunden). Die Krystalle hatten dann alles Chlor verloren und dennoch ihre Form behalten. Die Bestätigung, ob sie dabei durchsichtig geblieben und nicht pseudokrystallinisch geworden, wäre nicht unerwünscht. Dass daraus abgeleitet werden kann, dass diesem Eisenoxyd die dreifache Formel $(Fe_2O_3H_2O)_3$ zukommt, ist wohl eine zu weit gehende Hypothese.

VII. Die Krystalle von Brunck und Graebe im Sodaschlamm, und im Carnallit.

Die Analysen, welche Brunck und Graebe von ihren Krystallen machten, nachdem sie mit heissem Wasser ausgewaschen waren, entsprechen der Formel $Fe_2O_3.H_2O$. Sie fanden 10,1—10,3 % Wasser (berechnet 10,11 %). Von den 90 % Fe_2O_3 waren 1,6—1,8 % durch Mn_2O_3 vertreten. Die Krystallform war die des Eisenglanzes.

[1]) Compt. rend. (1891) 113, 643.

Herr Brunck war so liebenswürdig, uns von den erwähnten Krystallen eine nicht unbedeutende Menge zu schicken und uns, auf unsere näheren Erkundigungen danach, mitzutheilen, dass diese Krystalle sich in einem sogenannten Aetznatronbad gebildet hatten. Die geschmolzene Masse füllte den Zwischenraum zwischen zwei eisernen Kesseln und wurde auf einer Temperatur von über 400° gehalten. Die Krystalle wurden erst beobachtet, nachdem das Bad monatelang in Benutzung gewesen war, gelegentlich einer Reparatur des Kessels. Sie fanden sich in reichlicher Menge in dem Aetznatron vertheilt.

Herr Schroeder v. d. Kolk beobachtete bei diesen Krystallen ganz die nämlichen Flächen, wie bei den von uns bereiteten hexagonalen Platten des Natriumferrits, 0P mit ∞P oder P; einzelne hatten Stäbchenform. Die Bildung von $Fe_2O_3H_2O$ auf diese Weise war vollständig unbegreiflich. Erst als es uns gelungen war, die hexagonalen Platten des Natriumferrits zu bereiten, und wir die Einwirkung von Wasser darauf untersucht hatten, ergab sich die Erklärung.

Herr Trommsdorff (in Erfurt) hatte die Güte, uns den Schlamm aus einem Kessel zu besorgen, worin Aetznatron bereitet wurde. Es war vom eingeschlossenen Eisenoxyd röthlich gefärbt und dieses war grösstentheils amorph. Durch Schlämmen gelang es, daraus eine kleine Portion krystallisirtes Oxyd zu sammeln. Dr. Schroeder v. d. Kolk beobachtete darin ausser den hexagonalen Platten viele Stäbchen, oft wetzsteinförmig. Diese letzten zeigen ∞P mit 0P oder P; sie sind abgestumpft nach 0P; optisch negativ. Diese Stäbchen zeigen die Polarisationsfarben besser, als die Platten, weil sie ∞P ausgebildet haben.

Die Krystallformen des Eisenoxyds, welches im rothen Carnallit von Stassfurt vorkommt, sind genau dieselben. Wir haben aus einigen Stücken durchscheinenden Carnallits, die wir besassen, die Krystalle gesammelt. Ihr Gewicht war leider nicht über 18 Milligrm. Einige Kilo rother Stassfurter Carnallit, die Herr Stürtz zu Bonn uns besorgte, waren leider zu reich an Einmischungen von organischen Gebilden, Gyps und amorphem Eisenoxyd, und dagegen zu arm an Krystallen, um die letzteren durch Schlämmen sammeln zu können. Wir konnten also bis jetzt nicht untersuchen, ob sie wasserfrei oder Hydrat

sind. Die Krystallformen, die wir beobachteten, ganz wie sie von Bischoff mit ihren rothen und gelben Farben abgebildet sind[1]), stimmen vollständig mit denen der hexagonalen Platten u. s. w. des Natriumferrits, weshalb wir auch auf diese Abbildung verweisen.

Wenn man bedenkt, dass die Krystalle von Brunck und Graebe sich im geschmolzenen, wasserfreien, auf ± 400° erhitzten Aetznatron gebildet haben, so ist nicht annehmbar, dass sich dabei Hydrat gebildet hätte. Es muss Natriumferrit entstanden sein und erst später, nachdem sie aus der Schmelzmasse gesammelt waren, müssen die Krystalle durch Waschen mit Wasser das Natron gegen Wasser bis auf eine kleine Menge ausgetauscht haben.

Um diese Voraussetzung zur Sicherheit zu machen, haben wir 1. die Krystalle von Brunck und Graebe[2]) analysirt (M), nachdem dieselben mit viel Wasser ausgekocht waren (N), 2. unsere hexagonalen Platten von Natriumferrit mit heissem Wasser behandelt. Eine frisch bereitete, schnell ausgewaschene Menge Krystalle von ± 25 Mikrons, die also nach Analyse I (Seite 500) aus $Fe_2O_3 . Na_2O$ bestand, wurde etwa 12 Stunden mit heissem (nicht siedendem), fünfmal erneuertem Wasser digerirt und dann auf porösem Thone getrocknet (O):

(Siehe Tab. V auf S. 520.)

Die Krystalle M von Brunck und Graebe waren also noch nicht frei von Natron und nicht soweit umgesetzt, wie die unsrigen von O. Als wir die ersteren mit Wasser auskochten (N), erhielten wir von den 0,076 Mol. Na_2O ein Drittel im ersten Absud gelöst, und ein Zehntel im zweiten Absud; es blieben noch 0,033 Mol. übrig.

Die Krystalle von O waren noch durchscheinend, sie reflectirten das auffallende Licht sehr stark (wie vorher) und zeigten dieselben optischen Eigenschaften, wie die von M.

Scheinbar waren die Krystalle des Natriumferrits nach der

[1]) E. Bischoff, Die Steinsalzwerke bei Stassfurt. Halle 1864. Siehe die colorirte Abbildung auf der letzten Seite.

[2]) Den Mangangehalt (1,6—1,8 % nach Br. und Gr.) haben wir nicht bestimmt, weil das Molekulargewicht von Fe_2O_3 und Mn_2O_3 so wenig differirt, und Alles als Fe_2O_3 in Rechnung gebracht.

Umsetzung durch Wasser unverändert geblieben. Die Menge Wasser, die nach dem Trocknen über Schwefelsäure in denselben verblieben ist, beträgt nach Abzug des noch anwesenden $Fe_2O_3 . Na_2O$:

		wovon bei 100° ausgetrieben
M . . .	1,03 u. 1,01 Mol. . . .	0,19
N . . .	1,00 Mol.	0,39
O . . .	1,02 Mol.	0,38.

also ein Molekül. Auf diesen Gehalt kommen wir unten ausführlich zurück (Seite 525—527).

Tabelle V.

Lufttrocken	Auf 1 Mol. Fe_2O_3				
	Mol. Na_2O*)	Mol. H_2O über 100° ausgetrieben	Mol. H_2O bei 100° ausgetrieben	Mol. H_2O bei 15° im Dampfvacuum ausgetrieben	Summe d bestimmt Bestandth
M[a] Krystalle von Br. u. Gr.†)	0,076	0,76	0,19	0,3	99,9 %
M[b] dieselben . . .	0,078	0,755	0,18	0,3	100,1 %
N Krystalle von Br. u. Gr. mit Wasser ausgekocht . . .	0,033	0,58	0,39	0,31	99,8 %
N' dieselben dreimal ausgekocht . . .	0,022	0,61	0,16	0,43	99,7 %
O unsere hexagonalen Krystalle von $Fe_2O_3Na_2O$ mit Wasser heiss digerirt	0,040	0,60	0,38	0,3	100,5 %

†) Bei den Krystallen M war ± 0,5 % unlösliche Substanz, Sandtheilchen u. s. w.

*) Nebst Spuren von CaO, MgO und bei O von Ag_2O.

Es ist also bewiesen, dass die Krystalle aus dem Aetznatronkessel von Brunck und Graebe ein secundäres Product gewesen sind. Das Eisen der Kesselwand, theilweise metallisch, theilweise oxydirt, hat sich im schmelzenden Natron gelöst[1]) und ist als hexagonales Ferrit auskrystallisirt; diese Krystalle

[1]) Schon Gay-Lussac u. Thénard haben 1811 diese beiden Reactionen beobachtet und erklärt. Vergl. Recherches physiques et chimiques. Paris 1811, S. 94 u. 95.

sind herausgenommen und mit der Absicht, sie von der Schmelze zu trennen und zu reinigen, abgewaschen und dabei umgesetzt worden.

Von den Krystallen, die im Sodaschlamm vorkommen, muss dasselbe gelten. Sie müssen ursprünglich Natriumferrit gewesen und in die Wasserverbindung umgesetzt worden sein. Dass so viel amorphes, wasserhaltiges Eisenoxyd dabei war, lässt sich erklären aus der gewöhnlichen Oxydation, und ausserdem wie folgt:

Wenn man die mit Eisenoxyd gekochte sehr starke Natronlösung mit sehr wenig Wasser verdünnt und abgiesst, und dann mit Wasser weiter verdünnt, so scheidet sich allmählich — um so langsamer, je geringer die Verdünnung ist — ein amorphes, wasserhaltiges Eisenoxyd ab.[1]) Also enthält der Schlamm das Eisenoxyd aus den Ferritkrystallen und auch aus der Aetznatronlösung, das erste krystallinisch, das zweite amorph.

Bis wir die Krystalle aus dem Carnallit analysirt haben, enthalten wir uns der Betrachtungen über die Bedingungen ihrer Bildung in der Lösung der Abraumsalze.

VIII. Göthit (natürliches Eisenoxydhydrat.)

Bevor wir auf die Constitution des hydratischen Eisenoxyds, aus dem Kalium- und Natriumferrit gebildet, näher eingehen, ist es nöthig, das Verhalten des natürlichen Hydrates, des Göthits, zu untersuchen. Weil es sehr dicht (spezifisches Gewicht 4,0—4,4) und in gut ausgebildeten Krystallen vorkommt, war zu erwarten, dass es sich als ein echtes Hydrat kennzeichnen und sein Hydratwasser nur bei einer bestimmten und höheren Temperatur zu verlieren anfangen würde. Wir wählten dazu schön krystallisirten Göthit von Lostwiethiel (Cornwales.)

0,933 Grm. gaben einen Glühverlust von 10,89 % = 1,086 Grm. H_2O.

Er verlor im trockenen Raum nichts bei 15°, 68°, 100°, 130°, 150°, 170°, 190°, 210°, 230°, 250°. Erst bei 280° war ein geringer Verlust bemerkbar. Bei 300° und 310° entsprach der Verlust — bei einem ziemlich regelmässigen Gang —

[1]) Wir haben die Angabe von Löw bestätigt. Z. anal. Ch. 1870, S. 463.

in ungefähr 5—6 Stunden 0,96 Mol. H_2O; in jeder Stunde $\pm$ 0,2 Mol. Dann hörte die Zersetung auf (sechs Stunden wurde noch erhitzt). Es war dann noch 0,12 Mol. H_2O im Oxyd zurückgeblieben, das durch Glühen ausgetrieben wurde.[1])

Es ergab sich also, dass das Oxydmonohydrat sich bei $\pm$ 300° langsam mit wenig abnehmender Geschwindigkeit zersetzt. Jedoch kann man noch nicht behaupten, dass bei dieser Temperatur das Anhydrid vollständig erreicht wird. In dieser Hinsicht sei daran erinnnert, dass nach van Bemmelen's Versuchen das krystallinische $BeO.H_2O$ und das krystallinische $Al_2O_3.H_2O$, deren Entwässerung im trockenen Raum resp. bei $\pm$ 215° und $\pm$ 175° anfängt, einem Zersetzungsgang folgen, der eine viel bedeutendere Abnahme der Geschwindigkeit zeigt.[2])

Bei dem Aluminiumoxyd treten überdies, wenn die Temperatur allmählich erhöht wird, noch Maxima im Zersetzungsgange bei $\pm$ 220° und über 320° auf.

Es scheint also ein wichtiges Factum zu sein, dass bei dem natürlichen Eisenoxydmonohydrat (dem Göthit, der schon ursprünglich eine grosse Dichte hat) der Zersetzungsgang bei 300°, obgleich sehr langsam, doch ziemlich regelmässig ist (siehe hierüber S. 528.)

---

[1]) Wir benutzten dazu drei kupferne Luftbäder. Das erste für 50°—150°, hat van Bemmelen beschrieben in Z. physiol. Ch. 1883, 7, S. 503. Das zweite (für 150°—250°) ist ein kupferner Kasten mit doppelter Luftwand, worin sich drei Thermometer befinden; das eine steckt in dem Wägefläschchen, durch welches ein Strom trockner Luft geht, und welches ganz bequem eingestellt und herausgenommen werden kann. Das dritte Luftbad, für 250°—325°, ist ein runder, mit einer Thüre geschlossener Kasten, umgeben von drei beweglichen Seitenplatten, und drei beweglichen Ringbrennern. Drei Thermometer stecken im Kasten, das eine im Wägefläschchen, welches auf einer thönernen Unterlage steht, und mit einer Korkzange bequem herausgenommen und eingestellt werden kann.

[2]) Beim Berylloxydhydrat, auf 215°—220° erhitzt, betrug der Wasserverlust, jedesmal nach 2 Stunden 0,477—0,178—0,11—0,033—0,02—0,002 Mol., zusammen 0,82 Mol. H_2O. (Dies. Journ. [2] **26**, 227.)

IX. Die Constitution der aus dem Kalium- und Natriumferrit gebildeten Verbindung von Fe_2O_3 mit H_2O.

Jetzt ist die Frage zu behandeln, inwieweit aus dem Kalium- und Natriumferrit durch Einwirkung von Wasser nur ein amorphes, wasserhaltiges Eisenoxyd oder unter Umständen ein wahres Hydrat, d. h. eine chemische Verbindung von Fe_2O_3 mit H_2O entsteht.

Von beiden Ferriten in ihren verschiedenen Krystallformen wird die Form bei der Umsetzung bewahrt. In vielen Fällen ist jedoch der Krystall eine Pseudoform geworden.

Die Platten A und die Säulen G^1 werden am schnellsten durch Wasser angegriffen, und das Kali daraus gelöst. Je weniger Kali jedoch zurückgeblieben ist, je schwerer wird es durch Wasser entfernt. Sobald nun die Platten A, die Octaëder B und die Säulen G^1 durch Anziehen von Wasser an der Luft oder durch Behandlung mit Wasser braunroth geworden sind, hört ihre Durchsichtigkeit auf, und damit die Erscheinungen, welche sie im polarisirten Lichte zeigen. Es sind Pseudokrystalle geworden; durch leises Zerdrücken zerfallen die Platten (A) in die kleinsten amorphen Theilchen. Das Eisenoxyd hat Wasser aufgenommen, aber die Verbindung ist eine amorphe geworden. Es muss sich also auch die Zusammensetzung und die Eigenschaften des trocken gewordenen amorphen Colloïds mehr oder wenig vollständig zeigen.

Wir wollen dafür die Pseudokrystalle C, D, E, F, aus den Platten und Octaëdern des Kaliumferrits durch Digeriren mit warmem Wasser erhalten, mit dem Colloïd und mit dem durch die Zeit modificirten Colloïd vergleichen.[1]) Die Pseudokrystalle C, D, E enthielten nicht mehr als 0,04—0,08 Mol. K_2O auf 1 Mol. Fe_2O_3, F nur 0,01 Mol. K_2O. Sie bestanden also fast vollständig aus der Verbindung von Fe_2O_3 mit Wasser.

---

[1]) Siehe van Bemmelen, Sur le Colloïde de l'oxyde ferrique. Rec. Trav. Ch. 1888, 7, S. 106—114.

Tabelle VI.

Temperatur	Druck des Wasserdampfes	Auf 1 Mol. Fe_2O_3			
		I. Frisches Colloïd (bei 15° trocken gew.)	II. Colloïd, 6—7 Jahre alt,	III. Frisches Colloïd, bei 100° getrocknet und wieder mit Wasserdampf bei 15° gesättigt	IV. Pseudokrystalli aus Kaliumferr C, D, E, F (s. Tab. III, S.
		Mol. H_2O	Mol. H_2O	Mol. H_2O	Mol. H_2O
15°	± 70 %	4,4	1,6	2,9	2—3
15°	0	> 2—1,5	1,04	1,3—1,0	1,1—1,0
100°	An der Luft	1—0,9	0,8	0,87	0,7
100°	0	0,87— ?	0,45	—	—
150°	An der Luft	0,57—0,48	0,42	—	0,4

Wo in I, II, III zwei Zahlen angegeben sind, hat dies dieselbe Bedeutung, wie oben S. 501 mitgetheilt ist.

Es folgt aus diesen Zahlen, dass das Eisenoxyd in den Pseudokrystallen sich, was seinen Wassergehalt anbetrifft, in Gleichgewicht stellt mit dem Druck des Wasserdampfes bei den verschiedenen Temperaturen, in derselben Weise, wie solches den Colloïden eigen ist. Bei 15° über Schwefelsäure (wenn also der Druck des Wasserdampfes praktisch = 0 ist), nähert sich die Zusammensetzung dem Grenzwerthe $Fe_2O_3H_2O$, wie beim Colloïd, wenn dieses durch jahrelanges Liegen oder durch Erhitzen auf 100° in einen stabileren Zustand gekommen ist. Es zieht dann bei 15° aus einem Raum, für ± 70 % mit Wasserdampf gesättigt, soviel Wasser an, wie frisches Colloïd, das bei 100° getrocknet gewesen ist, und verliert bei 100° noch etwas mehr Wasser, als dieses letztere.

Diese Beobachtungen beweisen genügend, dass von einer homogenen Substanz und normalen chemischen Verbindung, von einem wahren Hydrat also, hier gar keine Rede ist.

Die Krystalle des Kaliumferrits enthalten kleine Mengen Kieselsäure, Kalk, Magnesia, aus der nicht ganz reinen Kalilösung herstammend. Man darf annehmen, dass kleine Mengen Calciumferrit, Magnesiumferrit isomorph mit Kaliumferrit zusammenkrystallisirt sind. Wie und womit die Kieselsäure gebunden ist, lässt sich nicht sagen (isomorph, oder nur als Ferrisilicat eingeschlossen?). Nach der Zersetzung mit Wasser und der Umsetzung des Eisenoxyds in amorphe Substanz muss diese amorphe Substanz die Basen absorptiv

gebunden halten[1]), und dieses um so stärker, je weniger Basis anwesend ist. Darum werden die kleinen Mengen Kalk und Magnesia in den Pseudokrystallen wiedergefunden, und darum ist das Kali so beschwerlich durch Auswaschen zu entfernen.

Die hexagonalen Platten (J) des Natriumferrits behalten nicht allein ihre Krystallform, sondern auch ihre Durchsichtigkeit und optischen Eigenschaften, nachdem sie durch Einwirkung des Wassers in die Wasserverbindung umgesetzt sind. Es war also zu erwarten, dass in diesem Falle eine homogene Verbindung gebildet wird, nämlich das krystallinische Monohydrat (keine pseudokrystallinische Substanz), und dass dem entsprechend die Verbindung nicht hygroskopisch, sondern bis zu einem gewissen Maximum von Temperatur und Minimum von Wasserdampfdruck beständig ist. Ihr Verhalten entspricht nur unter bestimmten Umständen diesen Erwartungen. Wir bestimmten den Wasserverlust wie folgt bei:

M, den Krystallen von Brunck und Graebe (enthalten noch 0,08 Mol. Na_2O).

N, denselben, mit Wasser ausgekocht (enthalten noch 0,03 Mol. Na_2O). N' dreimal ausgekocht (0,02 Na_2O).

O, die von uns bereiteten hexagonalen Krystalle von $Fe_2O_3Na_2O$, 12 Stunden mit heissem Wasser digerirt (enthalten noch 0,04 Mol. Na_2O).

(Siehe Tab. VII auf S. 426.)

Die mikroskopische Beobachtung lehrte, dass die Krystalle auch nach dem Behandeln mit Wasser bei 100° nicht merkbar verändert sind und ihre Durchsichtigkeit behalten haben. Werden die Krystalle für sich eine Stunde auf 100° erhitzt, wobei sie Wasser verlieren, dann sind freilich einige trübe geworden, nach einer Erhitzung auf 150° hat sich die Zahl der trüben Krystalle vermehrt (der Wassergehalt betrug nun 0,7 Mol.); jedoch nach dem Erhitzen auf 250° (wenn nur $^1/_3$ Mol. H_2O übrig ist), sind noch viele Krystalle durchsichtig geblieben und zeigen Polarisationserscheinungen. Das ist auch darum merkwürdig, weil Eisenglanz, der anhydrisch ist, dieselbe Krystallform besitzt.

[1]) Siehe van Bemmelen's Abhandlungen in diesem Journal 1881, 23, 324 u. 379: „Ueber die Absorptionsverbindungen einiger Dioxydhydrate, SiO_2, MnO_2, SnO_2, mit Säuren, Salzen und Alkalien", und weiter in den landwirthsch. Versuchsstat. 1888, 35, S. 69—104: „Die Absorptionsverbindungen und das Absorptionsvermögen der Ackererde".

Tabelle VII.

Aufeinanderfolgende Zustände	M	N	O	M	N	O
	Verlust an Wasser Mol. H_2O			Zusammensetzung nach Abzug noch anwesenden Fe_2O_3. Na_2		
± An der Zimmerluft				Fe_2O_3	Fe_2O_3	Fe_2O_3 F
Dampfdruck = 75 %	—	—	—	1,35 H_2O	1,32 H_2O	1,33 H_2O 1,3
± 15° Dampfdruck = 0	0,3	0,31	0,3	1,03 H_2O	1,00 H_2O	1,02 H_2O 0,7
± 15° Dampfdruck ± 75 %	das verlorene Wasser wieder absorb.			1,35 H_2O	1,32 H_2O	1,33 H_2O
In einem Strome kohlensäurefreier Luft: 55°	—	0,08	—	—	0,92 H_2O	—
In einem Strome wasser- und kohlensäurefreier Luft: 100° (nach 3 Stund.)	0,19	0,31	0,38	0,83 H_2O	0,60 H_2O	0,61 H_2O 0,6
In einem Strome wasser- und kohlensäurefreier Luft: 130° (nach 2 Stund.)	0,04	0,16		0,78 H_2O	0,43 H_2O	—
In einem Strome wasser- und kohlensäurefreier Luft: 150° (nach 1½ St.)	0,07			0,71 H_2O	—	—
In einem Strome wasser- und kohlensäurefreier Luft: 170° (nach 2 Stund.)	0,19	0,13		0,50 H_2O	—	—
In einem Strome wasser- und kohlensäurefreier Luft: 200° (nach 5 Stund.)	0,00		0,60	0,50 H_2O	0,30 H_2O	—
In einem Strome wasser- und kohlensäurefreier Luft: 250° (nach 4½ St.)	0,09			0,40 H_2O	—	—
In einem Strome wasser- und kohlensäurefreier Luft: 310° (nach 4 Stund.)	0,06			0,34 H_2O	—	—
In einem Strome wasser- und kohlensäurefreier Luft: 310° (n. 3 weiter. St.)	0,00	0,29		—	—	—
In einem Strome wasser- und kohlensäurefreier Luft: Glühhitze	0,31			0,00 H_2O	0,00 H_4O	0,00 H_2O
Summe	1,25 M.	1,28 M.	1,28 M.			

Aus diesen Beobachtungen folgt, dass die Krystalle von Brunck und Graebe (M), sowie die unsrigen (O) — welche beide aus $Fe_2O_3Na_2O$ durch Digeriren mit heissem Wasser gebildet sind — bei 15° im trocknen Raum der Formel $Fe_2O_3 . H_2O$ entsprechen; jedoch sie sind noch hygroskopisch und verlieren schon bei 50°—100° ein Theil ihres Hydratwassers. Die Zersetzung bei 100° u. s. w. geht noch weiter, nachdem sie länger mit kochendem Wasser behandelt sind (N und N^1). Es ergiebt sich also, dass ein Theil des Wassers dann schwächer festgehalten wird; die Eigenschaften des amorphen Oxyds treten mehr oder weniger auf. Wir haben darum die Umsetzung der hexagonalen Krystalle von Natriumferrit (P) und der rhomboëdrischen Q auch mit kaltem Wasser ausgeführt bei ± 15°.

Wie zu erwarten, fand die Umsetzung langsam statt, um so langsamer, je nachdem die Menge zurückgebliebenes Natron geringer wurde. Das ergiebt sich aus den folgenden Zahlen:

Gelöste Proc. des Natrongehaltes in einem Tage (auffolgend)
P 50—25—8—12—1—0,7—0,2—0,1 u. s. w. Proc.
Q 40—25—9—5—4—2—1,5—1,2 u. s. w. Proc.

Diese Krystalle, bis zu $^9/_{10}$ ungefähr zersetzt, wurden untersucht. Sie waren nicht hygroskopisch, denn sie absor-

birten bei 15°, über Wasser gestellt, nur 0,03 und 0,02 Mol. H_2O (in zwei Versuchen von zwei Bereitungen von P.) Zwischen 60° und 100° war bei den hexagonalen Krystallen P die Dehydratirung noch sehr gering.

Im trocknen Raume Bei 15°	Zusammensetzung P $Fe_2O_3 . 0{,}137\, Na_2O . 0{,}864\, H_2O$ [1])	Q $Fe_2O_3 . 0{,}09\, Na_2O . 0{,}93 H_2O$ [1])
	Zusammensetzung nach Abzug des noch anwesenden Natriumferrits	
Bei 15°	Fe_2O_3 1,00 H_2O	Fe_2O_3 1,02 H_2O
„ 60°	„ 0,98 „	—
„ 100°	„ 0,926 „	„ 0,78 „
„ 120°	„ 0,891 „	—
Bei 140°—150°	„ 0,50 „	—
Bei 200°	„ 0,47 „	—

[1]) Mit Spuren CaO und Ag_2O (aus dem Tiegel).

Aus den hexagonalen Krystallen des Natriumferrits ist also durch Einwirkung von kaltem Wasser ein Hydrat gebildet, das unter Erhaltung der Krystallform die Eigenschaften eines wahren Hydrats zeigt. Es ist jedoch nur bis nahe an 100° beständig. Durch die Einwirkung von heissem Wasser hat die Modification nur langsam statt, denn M und O absorbirten nur 0,3 Mol. H_2O aus einer mit 75% Wasserdampf gesättigten Luft, — welche Menge freilich gering ist, wenn man sie vergleicht mit den ± 2 Mol. H_2O, welche die Pseudokrystalle anziehen (siehe Tabelle VI Seite 524). Dieser modificirende Einfluss wird deutlicher, wenn die mit Wasser ausgekochten oder lange mit heissem Wasser digerirten Krystalle erhitzt werden. Wird doch festgehalten durch:

	bei 100°	bei 200°
M	0,83	0,50 Mol. H_2O,
und dagegen durch:		
N	0,60	0,30 Mol. H_2O,
O	0,61	—
N'	0,61	— .

indem doch die Menge Wasser, welche bei 15° im trocknen Raum an Eisenoxyd gebunden bleibt, bei M sowohl als bei N und O ± 1 Mol. betrug.

Es ist merkwürdig, dass die Bindung des Wassers eine schwächere geworden ist, ohne dass die Krystalle sich äusserlich merkbar ändern. Sonst stimmt diese Veränderung mit derjenigen überein, welche beim Colloïd oder amorphen Oxyd unter denselben Umständen beobachtet wird (siehe Tabelle II Seite 504 und Tab. VI).

Die Hydratirung und Dehydratirung ist also auch hier kein reversibler Process, ebensowenig wie bei dem krystallinischen Hydrat von Al_2O_3 und BeO.

Wir machen noch darauf aufmerksam, dass beim Erhitzen der Krystalle M auf höhere Temperaturen der Zersetzungsgang gar nicht stattfindet, wie bei dem Göthit. Schon unter oder bei 100° fängt die Zersetzung an. Zwei Minima der Zersetzung zeigen sich, ungefähr bei 200° und über 300°, da die Zusammensetzung erreicht ist:

bei 200° $Fe_2O_3 . \frac{1}{2} H_2O = 2(Fe_2O_3) . H_2O$,
bei 300° $Ee_2O_3 . \frac{1}{3} H_2O = 3(Fe_2O_3) . H_2O$.

Es ist, wie schon früher ausgesprochen worden ist[1]), nicht erlaubt, hier bestimmte Hydrate anzunehmen, die polymerisirtes Eisenoxyd enthalten, wie das so oft in ähnlichen Fällen geschehen ist (Geuther, Henry, Carnelley u. s. w.). Wie obige Tabelle zeigt, haben N und O bei diesen Temperaturen wieder eine andere Zusammensetzung. So lange man nicht weiss, inwieweit solche durch Erhitzen theilweise dehydratirte Verbindungen homogen sind, — so lange die Art der Modification, die sie durch Erhitzen erleiden, unbekannt ist, — so lange sind solche Hypothesen verfrüht und die darauf gegründeten chemischen Formeln werthlos. Umsomehr scheint es angezeigt, möglichst viele Beobachtungen auf diesem Gebiete zu sammeln.

Unsere Untersuchung lässt die Frage unerklärt, wie und inwieweit die Durchsichtigkeit und die optischen Eigenschaften sehr dünner Krystalle, wie der hexagonalen Platten, sich erhalten können, obgleich Metamorphose und später Zersetzung stattfindet. Mehr Beispiele sind in dieser Hinsicht erwünscht. Wir erinnern daran, dass die Erscheinung von der Beibehaltung der Krystallform schon früher beobachtet ist. So theilte Fownes 1844[2]) mit, dass er durch Erwärmen von Ferrocyankalium mit Schwefelsäure mikroskopische Krystalle von der Formel $K_2SO_4 . (NH_4)_2SO_4 . 2Fe_2(SO_4)_3$ erhalten habe, welche sich mit Kalilauge zersetzen: „oxyde of iron is separated retaining the cristalline appearance of the new body itself."

X. Resultate.

1. Das aus Nitroprussidkalium, aus Rousseau'schem Salz und aus einer gefrorenen Eisenoxydgallerte angeblich ge-

[1]) Das Hydrat des Berylloxyds. Dies. Journ. **26**, 227 (1882). Sur la nature des colloïdes et leur teneur en eau. Rec. Trav. Chim. **7**, 68 (1888).

[2]) Phil. Magaz. [3] **24**, S 22.

bildete krystallinische Hydrat des Eisenoxyds ist amorph und kein Hydrat, sondern eine nicht homogene und unbestimmte Verbindung von Eisenoxyd mit Wasser.

2. Eisenoxyd wird in erhitzter starker Kali- oder Natronlauge zum Ferrit; dieses Ferrit ist in der Lauge etwas löslich; es wird allmählich beim fortgesetzten Erhitzen krystallinisch. In Kalilauge bilden sich erst quadratische Platten, höchstwahrscheinlich rhombische; in Natronlauge gekreuzte Säulen.

Bei fortgesetzter Temperaturerhöhung, und wenn das Wasser ausgetrieben ist, bilden sich im geschmolzenen Kali reguläre Octaëder; ebenso beim Schmelzen von Eisenoxyd mit K_2CO_3 und KCl. Im geschmolzenen Natron bilden sich unter diesen Umständen hexagonale Platten oder Stäbchen, rhomboëdrische und kugelförmige Krystalle, lange Nadeln, — ebenso beim Schmelzen mit Na_2CO_3 und NaCl.

Alle diese Krystalle haben die Zusammensetzung:

$$Fe_2O_3K_2O - Fe_2O_3Na_2O.$$

3. Die Krystalle von Kaliumferrit werden durch Wasser ziemlich rasch zersetzt unter Beibehaltung der Krystallform: sie werden pseudokrystallinisch und bilden dann ein amorphes, wasserhaltiges Eisenoxyd. Dasselbe gilt für die gekreuzten Säulen des Natriumferrits.

4. Dagegen findet bei den hexagonalen Platten des Natriumferrits der Austausch von Na_2O gegen H_2O, bei 15°, derartig statt, dass ein wahres Monohydrat des Eisenoxyds entsteht; denn: 1. es hat nicht allein die Krystallform, sondern auch die Durchsichtigkeit und optischen Eigenschaften behalten, 2. es ist nicht hygroskopisch und besitzt auch im Dampf-Vacuum bei 15° die Zusammensetzung $Fe_2O_3H_2O$, wenigstens insoweit die Verbindung nicht wieder durch Einwirkung der Hitze modificirt worden ist, was schon durch Erhitzung mit Wasser allmählich stattfindet.

Dieses Hydrat fängt schon unter 100° an, Wasser zu verlieren und sich zu modificiren. Dagegen bleibt das dichtere natürliche Hydrat, Göthit, beständig bis nahe an 300°, und verliert bei 300° sein Hydratwasser fast ganz mit konstanter Geschwindigkeit.

5. Das krystallinische Hydrat des Eisenoxyds von Rousseau ist nicht, wie er meint, im Schmelztiegel gebildet, sondern ein pseudokrystallinisches und amorphes, wasserhaltiges Eisenoxyd, aus dem Ferrit durch Wasser gebildet (siehe 3).

Leyden, Anorg. Chem. Laborat. d. Univers., August 1892.

Calorimetrische Untersuchungen

von

F. Stohmann.

Achtundzwanzigste Abhandlung.

Isomere Allyl- und Propenylverbindungen;

von

F. Stohmann und H. Langbein.

Bei der Ermittelung der Verbrennungswärmen von eigentlich isomeren Verbindungen haben sich zwar schon seit langer Zeit gewisse Verschiedenheiten ergeben, doch waren dieselben so gering, dass man ihnen wenig Beachtung geschenkt, vielmehr geglaubt hat, diese Abweichungen auf Beobachtungsfehler zurückführen zu sollen. Durch unsere Untersuchungen der zweibasischen Säuren der Malon- und Bernsteinsäure-Reihe, der Fumar- und Maleïnsäure und deren Ester[1]), der Eruca- und Brassidinsäure und deren Glyceride[2]), der Zuckerarten, der mehrsäurigen Alkohole, der stellungsisomeren Phenole und organischen Säuren[3]), denen wir von noch nicht ausführlicher veröffentlichtem Materiale hinzufügen können:

Zimmtsäure und Allozimmtsäure,
Tiglinsäure und Angelicasäure,
Mesaconsäure und Citraconsäure,
Elaïdinsäure und Oelsäure, u. s. w.

haben uns jedoch die Gewissheit verschafft, dass die bei Isomeren vorhandenen Verschiedenheiten nicht zufällige, sondern auf ganz bestimmten Gesetzmässigkeiten beruhen und von hoher Bedeutung sind.

Folgende Thatsachen sind von uns erwiesen:

1. Bei isomeren Säuren haben diejenigen, welche die grösste chemische Affinität besitzen, zugleich den höchsten Wärmewerth.

2. Bei stellungsisomeren Verbindungen haben die Orthoverbindungen stets einen höheren Wärmewerth als die Meta-

[1]) Abhdlg. XIX, dies. Journ. [2] 40, 202; Abhdlg. XX, das. S. 357.
[2]) Abdlg. XII, das. 42, 373. [3]) Abhdlg. XVI, das. 45, 305.

und Paraverbindungen; der der Meta- ist in der Regel etwas höher als der der Paraverbindungen.

3. Der Wärmewerth liegt in umgekehrter Richtung wie der Schmelzpunkt:

Oelsäure — Elaïdinsäure,
Erucasäure — Brassidinsäure u. s. w.

4. Von Säuren, Estern u. s. w., welche in einer labilen und in einer stabilen Form auftreten, hat jedesmal die labile Form den höchsten Wärmewerth und geht unter Energieverlust in die stabile Form über:

Maleïnsäure	Fumarsäure,
Angelicasäure	Tiglinsäure,
Allozimmtsäure	Zimmtsäure,
Oelsäure	Elaïdinsäure,
Erucasäure	Brassidinsäure u. s. w.

Da nun von Eykman die Beobachtung gemacht ist, dass gewisse Aether der Allylphenole, Methylchavicol, Eugenol, Safrol, Apiol mit Leichtigkeit in die isomeren Propenylverbindungen umgewandelt werden können, von denen also erstere den labilen, letztere den stabilen Zustand darstellen, und da von Eykman[1]) ferner festgestellt ist, dass die beiden Zustände sich ganz regelmässig durch ihre physikalischen Eigenschaften, specifisches Gewicht und Refractionsvermögen, unterscheiden, so sahen wir uns veranlasst, diese Körper auf ihren Wärmewerth zu untersuchen, da auf Grund unserer früheren Erfahrungen zu erwarten war, dass auch hier die labilen Körper unter Energieverlust in die stabilen Formen übergehen würden.

Wir haben Hrn. Eykman unseren Dank für die erste Anregung zu dieser Arbeit, die er durch Ueberlassung von Präparaten wesentlich förderte, zu sagen. Zu grösstem Danke sind wir auch den Hrn. H. und E. Fritzsche, den Inhabern, und den Hrn. Bertram und Gildemeister, den Chemikern der weltbekannten Fabrik Schimmel & Comp. verpflichtet, welche uns durch Zuweisung von vielem und schönem Materiale vielfach unterstützten.

Die sämmtlichen Bestimmungen wurden in der Berthelot'schen Bombe in auf 25 Atm. verdichtetem Sauerstoff ausge-

[1]) Ber. **23**, 862.

führt, nach dem Verfahren, welches in Abhdlg. XVI[1]) ausführlich beschrieben ist. Dabei sind von uns neuerdings einige, das Princip der Methode auf keine Weise berührende Abänderungen getroffen.

Zur Verdichtung des Sauerstoffes bedienen wir uns nicht mehr der Druckpumpe, sondern verwenden das von Dr. Th. Elkan in Berlin auf 100 Atm. comprimirte Gas, von dem wir soviel in die Bombe einlassen, bis ein eingeschaltetes Manometer den erforderlichen Druck zeigt. Obwohl kaum erforderlich, so leiten wir das Gas, ehe es in die Bombe tritt, durch ein glühendes Kupferrohr, um ganz sicher alles Verbrennliche, welches möglicherweise vorhanden sein könnte, zu zerstören. Um den Inhalt der Sauerstoffflaschen bei der Ueberführung des Gases in die Bombe ausnutzen zu können, sind zwei derselben durch ein gemeinschaftliches Zwischenstück, welches zugleich das Manometer trägt, so untereinander gekuppelt, dass sowohl die eine wie die andere, einfach durch Umstellung der Ventile, mit der Bombe in Verbindung gebracht werden kann. Ist z. B. in Flasche A nur noch ein Druck von 10 Atm. vorhanden, so lassen wir zunächst aus dieser das Gas in die Bombe übertreten und ergänzen alsdann, nach Abschluss von A, den Druck aus der Flasche B, deren Inhalt noch unter hoher Spannung steht. Die dazu dienende Vorrichtung ist uns von Dr. Elkan in vorzüglichster Ausführung geliefert worden.

Da bei der Verwendung von trockenem Sauerstoff ein Theil des bei der Verbrennung gebildeten Wassers nicht in tropfbarer Form abgeschieden wird, so würde der Dampfwärme dieses Antheiles Rechnung zu tragen sein. Wir umgehen jedoch die dafür erforderliche Correction, indem wir gleich beim Füllen wenige Tropfen Wasser in die Bombe bringen, um eine mit Wasser gesättigte Atmosphäre in derselben zu haben. Die Menge des dazu erforderlichen Wassers ist so gering, dass sie nicht in Rechnung gestellt zu werden braucht.

Zur Entzündung der zu verbrennenden Substanz bedienen wir uns desselben Eisendrahtes wie früher. Nur haben wir bei manchen neueren Bestimmungen 80 Mm. desselben, statt der bis dahin angewandten 50 Mm., verwandt. Hierdurch erhöht sich die dafür anzubringende Correction von 9,1 auf 14,6 cal.

[1]) Dies. Journ. [2] **39**, 503.

Die Einzelheiten unserer Bestimmungen sind bereits in den Berichten der königl. sächsichen Gesellschaft der Wissenschaften, mathem. phys. Classe 1892 S. 307 ff. veröffentlicht. Unter Verweisung auf diese ausführliche Abhandlung beschränken wir uns hier darauf, eine Uebersicht über die von uns ermittelten Werthe zu geben und die daraus abgeleiteten Resultate mitzutheilen.

Uebersicht.

		Mol.-Gew.	Wärmewerth: Vol const. pro Grm. cal.	Wärmewerth: Vol const. pro Grm. Mol. Cal.	Wärmewerth: Druck const. Mol. Cal.	Bildungswärme Cal.	Aggregatzustand
Allylderivate.							
Methylchavicol . .	$C_{10}H_{12}O$	148	9010,5	1333,6	1335,1	18,9	flüssig
Eugenol	$C_{10}H_{12}O_2$	164	7839,7	1285,7	1286,9	67,1	„
Eugenolacetat . . .	$C_{12}H_{14}O_3$	206	7268,6	1497,3	1498,5	112,5	fest
Eugenolbenzoat . .	$C_{17}H_{16}O_3$	268	7700,7	2063,8	2065,3	84,7	„
Betelphenol	$C_{10}H_{12}O_2$	164	7839,4	1285,7	1286,9	67,1	flüssig
Betelphenolbenzoat .	$C_{17}H_{16}O_3$	268	7701,2	2063,9	2065,4	84,6	fest
Methyleugenol . . .	$C_{11}H_{14}O_2$	178	8188,9	1457,6	1459,4	57,9	flüssig
Safrol	$C_{10}H_{10}O_2$	162	7677,6	1243,8	1244,7	40,3	„
Apiol	$C_{12}H_{14}O_4$	222	6751,0	1498,7	1499,6	111,4	fest
Propenylderivate.							
Anethol	$C_{10}H_{12}O$	148	8937,1	1322,7	1324,2	29,8	fest
Isoeugenol	$C_{10}H_{12}O_2$	164	7786,0	1276,9	1278,1	75,9	flüssig
Isoeugenolacetat . .	$C_{12}H_{14}O_3$	206	7222,3	1487,8	1489,0	122,0	fest
Isoeugenolbenzoat .	$C_{17}H_{16}O_3$	268	7666,4	2054,6	2056,1	93,9	„
Methylisoeugenol . .	$C_{11}H_{14}O_2$	178	8126,3	1446,5	1448,0	69,0	flüssig
Methylisoeugenol . .	$C_{12}H_{16}O_2$	192	8338,9	1601,1	1602,9	77,1	fest
Isosafrol	$C_{10}H_{10}O_2$	162	7614,8	1233,6	1234,5	50,5	flüssig
Asaron	$C_{12}H_{16}O_3$	208	7573,5	1575,3	1576,8	103,2	fest
Isapiol	$C_{12}H_{14}O_4$	222	6703,3	1488,1	1489,0	122,0	„
Anisol	C_7H_8O	108	8375,5	904,6	905,5	28,5	flüssig

Abgeleitete Resultate.

I. Isomerie.

1. Eugenol und Betelphenol, welche sich nur durch die Stellung der Methoxyl- und Hydroxylgruppe von einander unterscheiden, haben genau gleichen Wärmewerth:

Eugenol	1286,9 Cal.
Betelphenol . . .	1286,9 „
Eugenolbenzoat .	2065,3 Cal.
Betelphenolbenzoat	2065,4 „

2. Der Wärmewerth der isomeren Allyl- und Propenylverbindungen ist wesentlich verschieden und zwar derart, dass die Allylverbindungen regelmässig einen *erheblich* höheren Wärmewerth besitzen, als die Propenylverbindungen:

Methylchavicol . .	$C_{10}H_{12}O$ . .	1335,1 Cal.	}	10,9 Cal.
Anethol	$C_{10}H_{12}O$ . .	1324,2 „	}	
Eugenol	$C_{10}H_{12}O_2$ . .	1286,9 Cal.	}	8,8 Cal.
Isoeugenol	$C_{10}H_{12}O_2$ . .	1268,1 „	}	
Eugenolacetat . .	$C_{12}H_{14}O_3$ . .	1498,5 Cal.	}	9,5 Cal.
Isoeugenolacetat .	$C_{12}H_{14}O_3$ . .	1489,0 „	}	
Eugenolbenzoat . .	$C_{17}H_{16}O_3$ . .	2065,3 Cal.	}	9,2 Cal.
Isoeugenolbenzoat .	$C_{17}H_{16}O_3$ . .	2056,1 „	}	
Methyleugenol . .	$C_{14}H_{14}O_2$ . .	1459,1 Cal.	}	11,1 Cal.
Methylisoeugenol .	$C_{11}H_{14}O_2$ . .	1448,0 „	}	
Safrol	$C_{10}H_{10}O_2$ . .	1244,7 Cal.	}	10,2 Cal.
Isosafrol.	$C_{10}H_{10}O_2$ . .	1234,5 „	}	
Apiol	$C_{12}H_{14}O_4$ . .	1499,6 Cal.	}	10,6 Cal.
Isoapiol	$C_{12}H_{14}O_4$ . .	1489,0 „	}	

Sämmtliche Beobachtungen bestätigen daher die oben S. 529 ausgesprochene Voraussetzung, dass die labilen Allylverbindungen einen höheren Energiegehalt besitzen, als die stabilen Propenylverbindungen. Da hier die Oxybenzoläther sowie deren Benzoate und Acetate ein ganz gleiches Verhalten zeigen, und da ein ganz gleiches Verhalten bei allen bislang untersuchten isomeren Säuren, ferner bei isomeren Glyceriden beobachtet worden ist, so lässt sich aus diesen Thatsachen das allgemeine Gesetz ableiten:

> *Isomere Körper, welche in einer labilen und in einer stabilen Form auftreten, gehen unter Energieverlust in die stabile Form über.*

Es dürfte vielleicht nicht zu gewagt erscheinen, wenn man den Ueberschuss an Energie, welchen die eine Gruppe von Körpern im Vergleiche zu den anderen enthält, als die Ursache ihrer Labilität bezeichnen wollte.

Diese Vermuthung findet eine weitere Bestätigung in dem Verhalten isomerer Zuckerarten. Von den Aldosen wird Glucose äussert leicht von Hefe angegriffen, während Galactose schwer in Gährung zu bringen ist. Erstere stellt daher wegen der grösseren Leichtigkeit, mit welcher ihre Atome durch den von der Hefe gegebenen Anstoss in Bewegung gerathen, eine labile, letztere eine stabile Form dar. Von den Ketosen vergährt Fructose äusserst leicht, Sorbinose ist der Gährung nicht fähig. In beiden Fällen hat die labilere Form den grössten, die stabilere Form den geringeren Energiegehalt, wie aus unseren Bestimmungen in Abhdlg. XXVI[1]) hervorgeht:

labil Glucose . .	673,7 Cal.	3,8 Cal.
stabil Galactose .	669,9 „	
labil Fructose . .	675,9 Cal.	7,3 Cal.
stabil Sorbinose . .	666,6 „	

Von grossem Interesse würde es sein, das physiologische Verhalten der Allyl- und Propenyl-Verbindungen weiter zu studiren. Auf Grund des gänzlich verschiedenen Verhaltens der Salicylsäure und der Paraoxybenzoësäure ist zu erwarten, dass Eugenol und Isoeugenol, dass Safrol und Isosafrol u. s. w. ähnliche Beziehungen zeigen werden wie Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure.

3. Die labilen Allylverbindungen besitzen geringeres specifisches Gewicht und geringeres Refractionsvermögen, als die stabilen Propenylverbindungen. Diese Thatsachen sind durch die oben erwähnten Untersuchungen von Eykman erwiesen.

4. Die labilen Allylverbindungen haben einen tiefer liegenden Schmelzpunkt als die stabilen Propenylverbindungen.

Methylchavicol . . .	flüssig
Anethol	21°
Eugenol	flüssig
Isoeugenol	33°[2])

[1]) Dies. Journ. [2] **45**, 339.

[2]) In unserer ersten Publication dieser Arbeit, in den Berichten der kgl. sächs. Gesellschaft der Wissenschaften 1892 S. 323 u. 329 sind durch ein Versehen die Angaben über den Schmelzpunkt des Isosafrols mit denen des Isoeugenols verwechselt worden, was hiermit berichtigt sei.

Eugenolacetat . .	28,5°
Isoeugenolacetat .	79°—80°
Eugenolbenzoat . .	69°—70°
Isoeugenolbenzoat .	103°—104°
Methyleugenol .	nur in flüssiger
Methylisoeugenol	Form bekannt.
Safrol	11°—12°
Isosafrol	8°—9°
Apiol	29,5°—30°
Isoapiol	54°—55°.

Die hier in Betracht kommenden Körper zeigen daher, mit Ausnahme des Isosafrols, dasselbe Verhalten wie die Säuren, Glyceride u. s. w. Auch bei diesen liegt der Schmelzpunkt der labilen Form regelmässig niedriger, als bei den stabilen Formen. Ob dem Isosafrol eine Ausnahmestellung zukommt, oder ob dessen Schmelzpunkt in Wirklichkeit etwas höher liegt, als bis dahin ermittelt, ist nicht mit Sicherheit zu sagen. Nach Analogie aller sonstigen Körper ist letzteres wahrscheinlich.

5. Labile Säuren haben, entsprechend ihrem höheren Gehalte an Gesammtenergie, grössere chemische Energie als die stabilen Säuren. Wir haben dieses früher bereits für Maleïnsäure und Fumarsäure erwiesen (Abhdlg. XX [1]) und werden in einer späteren Abhandlung noch eine Fülle von weiterem Beweismaterial erbringen.

II. Bildungswärmen.

1. Reaction: —H + OH.

Die Vertretung des Waserstoffes durch Hydroxyl ist von uns bereits mehrfach ermittelt. (Vergl. Abhdlg. XXVI [2]).) Von den hier vorliegenden Körpern sind Methylchavicol und Eugenol (beide flüssig), ebenso Anethol (fest) und Isoeugenol (flüssig) mit einander zu vergleichen:

Methylchavicol	$C_{10}H_{12}O$ . .	1335,1	— 48,2 Cal.
Eugenol . . .	$C_{10}H_{12}O_2$ . .	1286,9	
Anethol . . .	$C_{10}H_{12}O$ . .	1324,2	— 46,1 Cal.
Isoeugenol . .	$C_{10}H_{12}O_2$ . .	1278,1	

[1]) Dies. Journ. [2] **40**, 358. [2]) Das. **45**, 349.

Die kleine Verschiedenheit war in der beobachteten Richtung zu erwarten, da der Werth des Anethols durch den Betrag der Schmelzwärme beeinflusst wird.

Die hier gefundenen Werthe der Hydroxylgruppe stimmen völlig mit früheren Beobachtungen überein.

2. Reaction: $-H + CH_2.CH:CH_2$
und $-H + CH:CH.CH_3$.

Der Vertretungswerth der Allylgruppe ergiebt sich aus dem Vergleiche des Phenylmethyläthers mit dem Methylchavicol, der der Propenylgruppe leitet sich aus dem Vergleiche des Phenylmethyläthers mit dem Anethol ab:

Methylchavicol . .	$C_{10}H_{12}O$ . .	1335,1	+ 429,6 Cal.
Phenylmethyläther	C_7H_8O . .	905,5	
Anethol	$C_{10}H_{12}O$ . .	1324,2	+ 418,7 Cal.
Phenylmethyläther .	C_7H_8O . .	905,5	

Es beträgt daher der Verwerthungswerth der

Allylgruppe	429,6 Cal.
Propenylgruppe	418,7 „

Hiernach ergeben sich für die substituirten Oxybenzole, welche als die Muttersubstanzen der uns in dieser Abhandlung beschäftigenden Verbindungen zu betrachten sind, folgende Werthe:

Allylphenol	$C_9H_{10}O$ . .	1162,1 Cal.
Propenylphenol . . .	$C_9H_{10}O$ . .	1151,2 „
Allylbrenzcatechin . .	$C_9H_{10}O_2$ . .	1114,8 „
Propenylbrenzcatechin .	$C_9H_{10}O_2$ . .	1103,9 „
Propenylpyrogallol . .	$C_9H_{10}O_3$ . .	1057,7 „

3. Aetherbildung.

Die Bildung von Aethern aus Phenolen und einsäurigen Alkoholen der aliphatischen Reihe haben wir schon früher studirt (Abhdlg. XII [1]).

Wir benutzen hier zur Berechnung der Bildungswärmen, ausser den in dieser Abhandlung sich findenden Zahlen, folgende Werthe:

---

[1]) Dies. Journ. [2] **35**, 33.

Phenol C_6H_6O	732,5 Cal. [1]
Methylalkohol CH_4O . .	170,6 „ [2]
Aethylalkohol C_2H_6O . .	325,7 „ [3]

Darnach ergeben sich folgende Beziehungen:

Bildung des Phenylmethyläthers:

Phenol C_6H_6O	732,5 Cal.	
Methylalkohol CH_4O	170,6 „	
	903,1 Cal.	— 2,4 Cal.
Phenylmethyläther C_7H_8O . .	905,5 „	

Bildung des Methyleugenoläthers:

Eugenol $C_{10}H_{12}O_2$	1286,9 Cal.	
Methylalkohol CH_4O	170,6 „	
	1457,5 Cal.	— 1,6 Cal.
Methyleugenol $C_{11}H_{14}O_2$ . .	1459,1 „	

Bildung des Isoeugenoläthers:

Isoeugenol $C_{10}H_{12}O_2$	1278,1 Cal.	
Methylalkohol CH_4O	170,6 „	
	1448,7 Cal.	+ 0,7 Cal.
Methylisoeugenoläther $C_{11}H_{14}O_2$	1448,0 „	

Bildung des Isoeugenoläthyläthers:

Isoeugenol $C_{10}H_{12}O_2$	1278,1 Cal.	
Aethylalkohol C_2H_6O. . . .	325,7 „	
	1603,8 Cal.	+ 0,9 Cal.
Isoeugenoläthyläther $C_{12}H_{16}O_2$	1602,9 „	

Während die Bildung der Phenoläther, nach unseren früheren Untersuchungen, regelmässig endotherm, unter Bindung von etwa 6 Cal. verläuft, zeigen vorstehende Zahlen, denen wir gegenüber den früheren unbedingt den Vorzug einräumen, dass der Prozess auf der Grenze der endothermen und exothermen Vorgänge steht. Die Bildung der Phenoläther verläuft daher auf gleiche Weise wie die der Aether der gewöhnlichen Alkohole:

2 Mol. Aethylalkohol $2C_2H_6O$ . .	651,4 Cal.	— 0,2 Cal.
Aethyläther $C_4H_{10}O$ . .	651,6 „	

[1]) Dies. Journ. [2] 45, 332. [2]) Das. 40, 343.
[3]) Berthelot u. Matignon, Compt. rend. 114, 1146.

Betrachtet man den Mittelwerth dieser Beobachtungen —0,6 Cal. als durchschnittlich der Bildungsswärme der Aether entsprechend, so lassen sich hiermit und mit den vorher gewonnenen Werthen die Verbrennungswärmen der sämmtlichen hierher gehörenden Verbindungen berechnen:

Allylphenol-Methyläther.

Allylphenol	$C_9H_{10}O$		1162,1 Cal.	
Methylalkohol	CH_4O		170,6 „	
Bildungswärme			0,6 „	
Methylchavicol	$C_{10}H_{12}O$	berechnet	1333,3 Cal.	99,86
		gefunden	1335,1 „	100.

Propenylphenol-Methyläther.

Propenylphenol	$C_9H_{10}O$		1151,2 Cal.	
Methylalkohol	CH_4O		170,6 „	
Bildungswärme			0,6 „	
Anethol	$C_{10}H_{12}O$	berechnet	1322,4 Cal.	99,86
		gefunden	1324,2 „	100.

Allylbrenzcatechin-Monomethyläther.

Allylbrenzcatechin	$C_9H_{10}O_2$		1114,8 Cal.	
Methylalkohol	CH_4O		170,6 „	
Bildungswärme			0,6 „	
Eugenol	$C_{10}H_{12}O_2$	berechnet	1286,0 Cal.	99,93
		gefunden	1286,9 „	100.

Propenylbrenzcatechin-Monomethyläther.

Propenylbrenzcatechin	$C_9H_{10}O_2$		1103,9 Cal.	
Methylalkohol	CH_4O		170,6 „	
Bildungswärme			0,6 „	
Isoeugenol	$C_{10}H_{12}O_2$	ber.	1275,1 Cal.	99,77
		gefunden	1278,1 „	100.

Allylbrenzcatechin-Dimethyläther.

Allylbrenzcatechin	$C_9H_{10}O_2$		1114,8 Cal.	
2 Mol. Methylalkohol	$2CH_4O$		341,2 „	
Bildungswärme			1,2 „	
Methyleugenol	$C_{11}H_{14}O_2$	ber.	1457,2 Cal.	99,87
		gefunden	1459,1 „	100.

Propenylbrenzcatechin-Dimethyläther.

Propenylbrenzcatechin	$C_9H_{10}O_2$		1103,9 Cal.	
2 Mol. Methylalkohol	$2CH_4O$		341,2 „	
Bildungswärme			1,2 „	
Methylisoeugenol	$C_{11}H_{14}O_2$	ber.	1446,3 Cal.	99,88
		gefunden	1448,0 „	100.

Propenylbrenzcatechin-Methyläthyläther.

Propenylbrenzcatechin	$C_9H_{10}O_2$ . .	1103,9 Cal.		
Methylalkohol	CH_4O . . .	170,6 „		
Aethylalkohol	C_2H_6O . . .	325,7 „		
Bildungswärme		1,2 „		
Aethylisoeugenol	$C_{12}H_{16}O_2$ ber.	1601,4 Cal.		99,91
	gefunden	1602,9 „		100.

Propenylpyrogallol-Trimethyläther.

Propenylpyrogallol	$C_9H_{10}O_3$ . . .	1057,7 Cal.		
3 Mol. Methylalkohol	$3CH_4O$ . . .	511,8 „		
Bildungswärme		1,8 „		
Asaron	$C_{12}H_{16}O_3$ ber.	1571,3 Cal.		99,65
	gefunden	1576,8 „		100.

Die berechneten Werthe stimmen daher mit den gefundenen mit grosser Genauigkeit. Die kleinen Abweichungen liegen sämmtlich in einer Richtung. Es ist daher wahrscheinlich, dass der Mittelwerth, welchen wir für die Bildungswärme zu —0,6 Cal. angenommen haben, etwas zu gering ist. Würden wir denselben, dem Durchschnitte der beiden ersten Beobachtungen entsprechend, zu — 2,0 Cal. eingesetzt haben, so würden wir fast absolute Uebereinstimmung zwischen der Rechnung und dem Befunde haben.

4. Esterbildung.

Die Bildung der Benzoësäure- und der Essigsäure-Ester der hierher gehörenden Verbindungen ist ein endothermer Process:

Eugenol $C_{10}H_{12}O_2$	1286,9 Cal.		
Benzoësäure $C_7H_6O_2$	771,7 „		
	2058,6 Cal.	}	— 6,7 Cal.
Eugenolbenzoat $C_{17}H_{16}O_3$ . .	2065,3 „	}	
Betelphenol $C_{10}H_{12}O_2$	1286,9 Cal.		
Benzoësäure $C_7H_6O_2$	771,7 „		
	2058,6 Cal.	}	— 6,8 Cal.
Betelphenolbenzoat $C_{17}H_{16}O_3$.	2065,4 „	}	
Isoeugenol $C_{10}H_{12}O_2$	1278,1 Cal.		
Benzoësäure $C_7H_6O_2$	771,7 „		
	2049,8 Cal.	}	— 6,3 Cal.
Isoeugenolbenzoat $C_{17}H_{16}O_3$ . .	2056,1 „	}	

Eugenol $C_{10}H_{12}O_2$	1286,9 Cal.		
Essigsäure (fest) $C_2H_4O_2$ . . .	206,2 „		
	1493,1 Cal.	}	— 5,4 Cal.
Eugenolacetat $C_{12}H_{14}O_3$ . . .	1498,5 „	}	
Isoeugenol $C_{10}H_{12}O_2$	1278,1 Cal.		
Essigsäure (fest) $C_2H_4O_2$ . . .	206,2 „		
	1484,3 Cal.	}	— 4,7 Cal.
Isoeugenolacetas $C_{12}H_{14}O_2$ . .	1489,0 „	}	

5. Reaction: $-H + O.CH_3$.

Safrol und Isosafrol unterscheiden sich vom Apiol und Isoapiol durch den Ersatz von zwei Wasserstoffatomen durch je eine Methoxylgruppe. Ebenso unterscheiden sich Asaron und Methylisoeugenol durch den Ersatz von einem Atom Wasserstoff durch eine Methoxylgruppe. Durch Vergleichung dieser Verbindungen finden wir den thermischen Werth obiger Reaction.

Apiol	$C_{12}H_{14}O_4$ . . .	1499,6 Cal.	} 2 × 127,95 Cal.
Safrol	$C_{10}H_{10}O_2$ . . .	1244,7 „	}
Isoapiol	$C_{12}H_{14}O_4$ . . .	1489,0 Cal.	} 2 × 127,25 Cal.
Isosafrol	$C_{10}H_{10}O_2$ . . .	1234,5 „	}
Asaron	$C_{12}H_{16}O_3$ . . .	1576,8 Cal.	} 128,8 Cal.
Methylisoeugenol	$C_{11}H_{14}O_2$ . . .	1448,0 „	}

Der mittlere Werth der Reaction beträgt daher 128,0 Cal.

Wenn diese Reaction allgemeinere Gültigkeit hat, so müssen wir durch Rechnung den Werth des Benzols aus dem des Anisols ableiten können. Nun ist:

Phenylmethyläther $C_6H_5.O.CH_3$ . . .	905,5 Cal.		
$-O.CH_3 + H$	128,0 „		
Benzol C_6H_6 berechnet	777,5 Cal.		99,78
gefunden	779,2 „		100.

Bei dieser Uebereinstimmung lässt sich die Reaction benutzen, um den Werth für andere Verbindungen zu ermitteln, so für:

Allylbenzol $C_6H_5.C_3H_5$

Methylchavicol	1335,1 − 128,0	= Allylbenzol . .	1207,1 Cal.
Methyleugenol	1459,1 − 2 × 128,0	= „ . .	1203,1 „

Propenylbenzol $C_6H_5 . C_3H_5$

Anethol . . .	1324,2—128,0	= Propenylphenol	1196,2	Cal.
Methylisoeugenol	1448,0—2 × 128,0	= „	1192,0	„
Asaron . . .	1576,8—3 × 128,0	= „	1292,8	„

Allylphenol $C_6H_4 . C_3H_5 . OH$

Eugenol . . .	1286,9—128,0	= Allylphenol	1158,9	Cal.

Propenylphenol $C_6H_4 . C_3H_5 . OH$

Isoeugenol . .	1278,1—128,0	= Propenylphenol	1150,1	Cal.

Aus welcher Verbindung der Werth der beiden Benzole auch abgeleitet sein möge, so ergiebt sich so gut wie völlige Uebereinstimmung. Für die beiden Phenole haben wir oben (S. 535) auf ganz anderem Wege folgende Werthe gefunden:

Allylphenol . . .	1162,1 Cal.
Propenylphenol . .	1151,2 „

Also auch hier Uebereinstimmung.

6. Wärmewerth des Methylenalkohols.

Der Methylenalkohol $CH_2(OH)_2$ ist im freien Zustande nicht existenzfähig. Wir können seinen Wärmewerth aber mit sehr angenäherter Genauigkeit aus dem des Safrols und dem des Isosafrols ableiten.

Safrol ist der Methylenäther des Allylbrenzcatechins, Isosafrol der des Propenylbrenzcatechins. Wir haben daher nur die Annahme zu machen, dass die Bildung des Aethers aus dem zweiwerthigen Methylenalkohol gleich der Reaction sei, bei welcher 2 Mol. Aether aus einwerthigen Alkoholen entstehen, um auf ganz analoge Weise aus den bekannten Wärmewerthen des Aethers und des Dioxybenzols den unbekannten Werth des Alkohols abzuleiten, wie wir früher aus den bekannten Wärmewerthen des Dioxybenzols und des Alkohols den Werth des Aethers berechnet haben. Und da dort die Rechnung mit der Beobachtung übereinstimmende Grössen ergeben hat, so ist auch hier eine sehr angenäherte Zahl zu erwarten. Nun ist:

Safrol	1244,7	Cal.
— Allylbrenzcatechin	1114,8	„
— Bildungswärme .	1,2	„
Methylenalkohol .	128,7	Cal.

Isosafrol	1234,5	Cal.
— Propenylbrenzcatechin	1103,9	„
— Bildungswärme . . .	1,2	„
Methylenalkohol . . .	129,4	Cal.

Der Wärmewerth des nächst homologen, des Aethylenglycols, ist 281,7.[1]) Vergleichen wir diesen mit dem Mittel aus beiden für Methylenalkohol berechneten Werthen 129,0 Cal., so ergiebt sich für CH_2 der Werth von 152,7 Cal., welcher in vollster Uebereinstimmung mit dem bei den ersten Gliedern homologer Reihen beobachteten Werthe steht.

7. Wärmewerth der Allylalkohole.

Auf Grund der Reaction $-H + C_3H_5 = 429{,}6$ Cal. lässt sich der Wärmewerth einer Reihe von Allylalkoholen der aliphatischen Reihe berechnen. Da der Werth dieser Alkohole von Longuinine direkt ermittelt ist, so ist der rechnerische Befund mit der Beobachtung vergleichbar.

a) Bildung des *Allylalkohols* $C_3H_5 . OH = H_2O - H + C_3H_5$.

Nach dieser Gleichung müsste der Wärmewerth des Allylalkohols gleich dem Vertretungswerthe des Allyls sein, da die Verbrennungswärme des Wassers gleich Null ist. Es ergiebt sich aber beim Studium aller Alkohole, dass der darin enthaltenen Hydroxylgruppe ein bestimmter positiver Werth zukommt, dessen Grösse x zu ermitteln ist. Wir finden den Werth von x, indem wir in die Gleichung:

$$C_2H_5 . OH = H_2O - H + C_2H_5 + x$$

die bekannten Grössen einsetzen. Der Werth für $C_2H_5 . OH$ ist 325,7 Cal., der Werth für $-H + C_2H_5$ ist $= 2 \times 156{,}6 = 313{,}2$ Cal. Wir haben daher:

$$x = 12{,}5 \text{ Cal.}$$

Daher wird der Werth für $C_3H_5 . OH =$

H_2O	0,0	Cal.	
$-H + C_3H_5$ . . .	429,6	„	
$+x$	12,5	„	
$C_3H_5 . OH$ berechnet	442,1	Cal.	99,86
Allylalkohol gefund.	442,7	„	100.

[1]) Dies. Journ. [2] 45, 327.

b) *Bildung des Allyldimethylcarbinols*

$C_6H_{12}O = CH(CH_3)_2 . OH - H + C_3H_5$.

Wir leiten diesen Alkohol vom Isopropylalkohol ab, indem wir ein Atom Wasserstoff durch Allyl ersetzen.

Isopropylalkohol $CH(CH_3)_2 . OH$	478,3 Cal.	
$- H + C_3H_5$	429,6 „	
$C_6H_{12}O$ berechnet	907,9 Cal.	99,33
Allyldimethylcarbinol gefunden	914,0 „	100.

c) *Bildung des Diallylmethylcarbinols*

$C_9H_{14}O = C_2H_5 . OH - H_2 + 2C_3H_5$.

Diallylmethylcarbinol entsteht, indem im Aethylalkohol zwei Wasserstoffatome durch zwei Allylgruppen ersetzt werden.

Aethylalkohol $CH_3 . CH_2OH$.	325,7 Cal.	
$2(- H + C_3H_5)$	859,2 „	
Diallylmethylcarbinol berechnet	1184,9 Cal.	98,62
„ gefunden	1201,4 „	100.

d) *Bildung des Allyldipropylcarbinols*

$C_{10}H_{20}O = C_3H_7 . CH_2OH + (- H + C_3H_5) + (- H + C_3H_7)$.

Im normalen Butylalkohol wird ein Wasserstoffatom durch eine Allylgruppe und ein zweites Wasserstoffatom durch eine Propylgruppe ersetzt. Der Werth des Normalbutylalkohols ist nicht direct ermittelt, wir setzen statt desselben den von Louguinine bestimmten Werth des Isobutylalkohols ein, da dieser nach bislang vorliegenden Erfahrungen sich kaum von jenem unterscheiden dürfte.

Butylalkohol $C_4H_{10}O$	636,7 Cal.	
$- H + C_3H_7$	469,8 „	
$- H + C_3H_5$	429,6 „	
$C_{10}H_{20}O$ berechnet	1536,1 Cal.	99,11
Allyldipropylcarbinol gefunden	1549,9 [1]) „	100.

Im Mittel verhalten sich daher die berechneten zu den gefundenen Werthen wie 99,23 : 100, eine Abweichung, die an sich schon nicht gross ist, die aber von um so geringerer Bedeutung wird, wenn man berücksichtigt, dass die hier verwandten Zahlen den ältesten der von Louguinine im Jahre 1880 und 1881 ausgeführten Untersuchungen entnommen sind.

[1]) In Louguinine's Arbeit findet sich infolge eines Rechenfehlers die Zahl 15449,39 Cal.

8. Hydrirung der Allyl- und Propenylgruppe.

Die Allyl- und Propenylgruppe geht durch Addition von zwei Atomen Wasserstoff, unter Lösung der Aethylenbindung, in die Propylgruppe über. Zum Studium des thermischen Werthes der Reaction, welche beim Uebergange der Allyl- in die Propylgruppen stattfindet, haben wir den Uebergang von Allylalkohol zum Propylalkohol nach den Bestimmungen von Longuinine:

Allylalkohol	$C_3H_5.OH$	442,7 Cal.	37,6 Cal.
Propylalkohol	$C_3H_7.OH$	480,3 „	

Ausserdem haben wir nach von uns ermittelten Werthen:

Allylmalonsäure	$CH.C_3H_5.(COOH)_2$	638,1 Cal.	36,9 Cal.
Propylmalonsäure	$CH.C_3H_7.(COOH)_2$	675,0 „	

Zu einem ganz ähnlichen Werthe gelangt man durch Vergleich des früher S. 535 ermittelten Vertretungswerthes der Allylgruppe mit dem Vertretungswerthe der Propylgruppe. Es ist:

$-H + CH_2.CH:CH_2$	429,6 Cal.	40,2 Cal.
$-H + CH_2.CH_2.CH_3$	469,8 „	

Vergleichende Untersuchungen von Propenyl- und den entsprechenden Propylverbindungen liegen noch nicht vor. Es lässt sich aber mit aller Sicherheit voraussagen, dass die Hydrirung der Propenylgruppe mit Ansammlung eines weit grösseren Energiegehaltes erfolgen müsse, als bei der Hydrirung der Allylgruppe, da die Allylverbindungen sämmtlich einen um etwa 10 Cal. höheren Wärmewerth besitzen, als die Propenylverbindungen. Wie gross diese Verschiedenheiten sein müssen, ergiebt sich aus dem Vergleiche der Vertretungswerthe der Propenyl- und der Propylgruppe:

$-H + CH:CH_2.CH_3$	418,7 Cal.	51,1 Cal.
$-H + CH_2.CH_2.CH_3$	469,8 „	

Während daher die Hydrirung der Allylgruppe mit einer Zunahme des Energiegehaltes von etwa 40 Cal. verbunden ist, muss der Propenylgruppe eine etwa 50 Cal. entsprechende Energiemenge zugeführt werden, um sie in die Propylgruppe zu verwandeln.

Weiteren Aufschluss über diese Werthe erwarten wir von der Untersuchung der Propylverbindungen, welche von

Ciamician aus dem Isosafrol u. s. w. dargestellt sind. Ueber diese wird in einer späteren Abhandlung berichtet werden. So viel geht aber aus dieser, sowie aus unseren früheren Untersuchungen mit aller Sicherheit hervor, dass

mit der Lösung der Aethylenbindung, durch Addition von zwei Atomen Wasserstoff, nicht ein durch eine constante Grösse ausdrückbarer Energiezuwachs erfolgt,

wie man bis dahin nach den auf die Bestimmungen von Thomsen begründeten Untersuchungen von Horstmann[1]) annehmen musste, sondern dass der mit diesem Prozesse verbundene Energiezuwachs unter gewissen, noch genauer zu ermittelnden Umständen innerhalb der Grenzen von etwa 30 bis zu 50 Cal. wechseln kann.

Leipzig, im September 1892.

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CXIII. Zur Charakteristik der sogenannten Stereochemie des Stickstoffs;

von

Ad. Claus.

Der zehnte Band der Zeitschrift für physikalische Chemie ist eröffnet mit einer Abhandlung von A. Hantzsch und A. Miolati, in welcher unter dem Titel:

„Ueber die Beziehungen zwischen der Configuration und den Affinitätsgrössen stereoisomerer Stickstoffverbindungen“

für eine Reihe von Ketoximcarbonsäuren und in einer Anzahl von Fällen auch für die aus denselben durch Umlagerung entstehenden isomeren Verbindungen die Bestimmung der electrolytischen Affinitätsconstanten beschrieben ist. Der Mittheilung dieser nicht minder interessanten

[1]) Ber. 21, 2217.

wie werthvollen experimentellen Untersuchung ist eine theoretische Einleitung vorausgeschickt, von der die Verfasser sagen,

> *„dass es einer solchen zur Orientirung über Theorie und Verhalten stereoisomerer Stickstoffverbindungen in der Zeitschrift für physikalische Chemie bedürfe, da in derselben über dieses Gebiet nicht referirt worden sei.“*

Ausser dieser stereochemischen Einleitung ist nun aber die ganze Darstellung der Experimentalbeobachtungen mit stereochemischen Auffassungen und Speculationen so durchflochten und durch dieselben so beeinflusst, dass man fast zu vermuthen veranlasst werden könnte, es solle der Eindruck hervorgerufen werden, als ob in den Ergebnissen dieser electrolytischen Untersuchungen wirklich eine Stütze oder gar ein Beleg für die Berechtigung der Hantzsch'schen Theorie gewonnen wäre. Dass das Letztere durchaus nicht der Fall ist, dass die Ergebnisse dieser Affinitätsgrössen-Bestimmungen zu ihrer naturgemässen Auffassung und Interpretation nicht im entferntesten eine stereochemische Hypothese voraussetzen, das wird für Jeden (sollte er sich sonst auch vielleicht diesen stereochemischen Speculationen nicht schroff entgegenstellen) sofort klar sein müssen, sobald man allein die Thatsachen, wie sie sich, jedes theoretischen Ausputzes entkleidet, aus der Arbeit von Hantzsch und Miolati darstellen, unvoreingenommen und objectiv in Betracht zieht.

Sieht man von den mancherlei, bald mehr, bald weniger auffallenden Einzelheiten und Abweichungen ab, für deren Beurtheilung betreffs ihrer Bedeutung, resp. Bedeutungslosigkeit wohl erst noch weitere Untersuchungen abzuwarten sein dürften, so lässt sich im Allgemeinen das fragliche Ergebniss der von Hantzsch und Miolati beschriebenen Bestimmungen in folgenden zwei Sätzen zusammenfassen:

1. Für solche Ketoncarbonsäuren, deren Umsetzungsproducte mit Hydroxylamin nach unseren heutigen Kenntnissen nur in Form je einer Verbindung erhalten werden, ist an dem Beispiel der homologen Glyoxylsäuren der fetten Reihe (C_2 bis C_5) gezeigt, dass die Hydroxylaminderivate dieser homologen Verbindungen in ihren Affinitätsconstanten untereinander

ähnliche Beziehungen ergeben, wie sie auch sonst den gleichen Zusammensetzungsdifferenzen bei homologen Verbindungen entsprechen, und wie sie beispielsweise auch für die Affinitätsgrössen der entsprechenden fetten Säuren annähernd festgestellt sind.

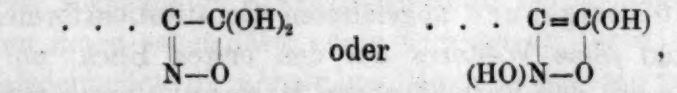
2. Für solche Ketoncarbonsäuren, deren Umsetzungsproducte mit Hydroxylamin in Form von je zwei Isomeren auftreten, liegen bis jetzt die Bestimmungen zwar nur ganz vereinzelt und von Gliedern sehr verschiedenartiger Ketonarten vor; dennoch hat sich durchgehends gezeigt, dass der Unterschied in den Affinitätsgrössen von je zwei solchen Isomeren regelmässig bedeutend grösser ist, als der zwischen den Constanten zweier homologer Glieder der sub. 1 besprochenen Reihe, d. h. während im letzteren Fall sich die grösste Differenz so stellt, dass eine Constante kaum den doppelten Betrag der anderen erreicht, handelt es sich bei den Isomeren um Differenzen, die sich auf das zehn- bis dreissigfache von dem Betrag der kleineren Constanten belaufen. — In gleicher Weise hat sich, obgleich, wie gesagt, die Beobachtungen bis jetzt nur an einzelnen und sehr verschiedenartigen Verbindungen gemacht worden sind, die Regelmässigkeit herausgestellt, dass meist die weniger beständigen Isomeren, welche zugleich die leichter in Wasser löslichen sind, auch die grössere electrolytische Constante aufweisen, während die beständigeren Isomeren in der Regel in Wasser weniger löslich sind und zugleich ein geringeres Dissociationsvermögen zeigen.

Ich stehe nicht an, mich ganz rückhaltslos zu der von Ostwald ausgesprochen Ansicht[1]) zu bekennen, dass in der Bestimmung dieser electrolytischen Dissociationsconstanten unserer Wissenschaft ein Hilfsmittel von ausserordentlicher theoretischer Bedeutung und von voraussichtlich sehr grosser Verwerthbarkeit gewonnen ist. Ob man freilich die aus diesen Bestimmungen hervorgehenden Zahlen (K) so ohne Weiteres als Affinitätsconstante bezeichnen und auffassen darf in dem Sinne, dass sie unmittelbar einen Ausdruck für die

[1]) Zeitschr. physik. Chemie 3, 415.

chemischen Wirkungswerthe der Säuren bei der Neutralisation repräsentiren, also ein directes Maas für die relative Grösse des Salzbildungsvermögens darstellen, das ist eine Frage, deren definitive Beantwortung wohl noch mancherlei Erfahrungen voraussetzen dürfte. In gleicher Weise lässt sich nicht verkennen, dass es mit der praktischen Ausnutzung der auf diesem Gebiete gewonnenen experimentellen Resultate nicht so schnell geht und dass trotz der zahlreichen und fleissigen Untersuchungen noch viel fehlt, um die Ableitung von Gesetzmässigkeiten, ja nur von allgemeinen Regelmässigkeiten zu gestatten, welche für die Entscheidung in Constitutionsfragen zu einigermassen sicheren Anhaltspunkten dienen könnten. Selbstverständlich gilt das in noch hervorragenderem Grade, wenn sich die Frage dahin zuspitzt, ob stereochemische Isomerie oder Structur-Isomerie für bestimmte Verbindungen zu constatiren sei. Und in diesem Falle wird vorderhand wenigstens ein unvoreingenommener Beurtheiler darauf verzichten, auf diesem Wege etwas zu Gunsten der einen oder der anderen Ansicht beweisen zu wollen.

Von den bei ihren Dissociationsbestimmungen erhaltenen thatsächlichen Resultaten haben denn Hantzsch und Miolati auch nur eines zu einem Versuche benutzt, um aus ihm einen Beleg für die stereoisomere Auffassung der sogenannten Oximsäuren zu construiren. Und zwar wenden sie sich (S. 32) speciell gegen die Auffassung Minunni's, „wonach nur das eine Isomere alle Mal eine wirkliche Oximidocarbonsäure sei, während das andere etwa die Gruppe:



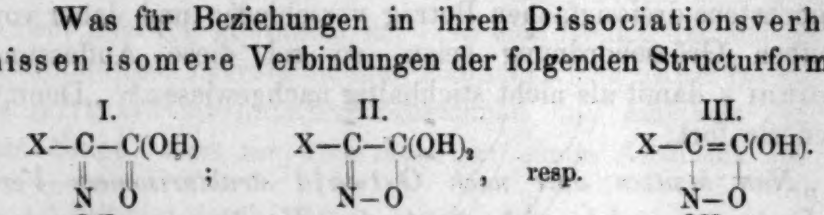
also gar kein freies Carboxyl enthalten könnte." — „Da aber die Affinitätsgrössen solcher Isomeren nur um den zehnfachen bis höchstens dreissigfachen Betrag verschieden und daher von derselben Grössenordnung seien, so sei diese Auffassung Minunni's damit als nicht stichhaltig nachgewiesen." „Denn," fahren sie fort:

> *„Nun besitzen aber nach Ostwald strukturisomere Verbindungen, welche sich durch das Vorhandensein, bez.*

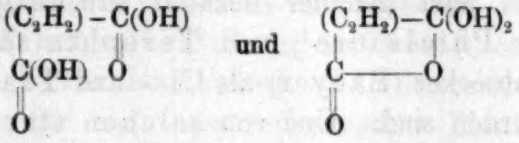
Fehlen von Carboxyl unterscheiden, gewaltig abweichende Affinitätsconstante: Isodehydracetsäure ist 1000 Mal stärker, als Dehydracetsäure; Rhodanessigsäure gar 10,000 Mal stärker als sogenannte Senfölessigsäure."

Der vorstehende, im Druck durch auffallende Schrift hervorgehobene Satz ist besonders charakteristisch und interessant, weil er ein in der That ganz ausserordentlich lehrreiches Beispiel dafür darbietet, was echte Hantzsch'sche Beweisführung ist. — Also, weil von Ostwald an zwei einzelnen Beispielen nachgewiesen ist, dass es von Carbonsäuren Isomere geben kann, welche fast gar keine sauren Eigenschaften mehr und demnach nur sehr geringes Dissociationsvermögen besitzen, darum müssen alle, keine Carboxylgruppe enthaltenden Isomeren von Carbonsäuren den letzteren gegenüber die gleich gewaltigen Abweichungen in ihren Affinitätsgrössen zeigen? Wie, statt in der Form von Carboxyl, die Isomeren den Sauerstoff gebunden enthalten, das ist dafür wohl gleichgiltig? — Und ob überhaupt die angezogenen Beispiele mit der ganzen Frage in berechtigtem Zusammenhang stehen und in directen Vergleich gestellt werden können, danach scheinen Hantzsch und Miolati offenbar gar nicht gefragt zu haben. Denn für beide Verbindungen ist in besonderen Untersuchungen — und zwar, wenn ich nicht irre, sogar von Schülern Hantzsch's, wenigstens aus den Züricher Laboratorien — nachgewiesen worden, dass in ihnen Hydroxylgruppen nicht mehr anzunehmen sind; und die von diesen jungen Chemikern für die Dehydracetsäure sowohl, wie für die Senfölessigsäure abgeleiteten Constitutionsformeln genügen wohl ohne Weiteres auf den ersten Blick, um jede Parallele mit den Formulirungen Minunni's auszuschliessen.

Was für Beziehungen in ihren Dissociationsverhältnissen isomere Verbindungen der folgenden Structurformeln:



erwarten lassen, darüber lässt sich nach dem uns heute zu Gebote stehenden Material nichts Bestimmtes sagen. Immerhin aber kann es von manchen Gesichtspunkten aus durchaus nicht als unwahrscheinlich gelten, dass Verbindungen von der Constitutionsformel II resp. III Dissociationsconstante entwickeln werden, wie schwache Carbonsäuren. In gewissem Sinne erinnern die hier aufgeführten Formeln in ihrer gegenseitigen Relation an die Anschütz'schen Formeln der Maleïnsäure und Fumarsäure:



Und dass zwischen den Dissociationsconstanten dieser beiden Säuren ein ähnliches Verhältniss (1 : 12,6) besteht, wie es von Hantzsch und Miolati im Allgemeinen zwischen den Constanten der Oximsäuren und ihrer Isomeren gefunden ist, das dürfte wohl durchaus nicht als ein Argument gegen die Minunni'sche Auffassung angesehen werden.

Wenn ich, wie gesagt, auch der Meinung bin, dass sich aus den Ergebnissen der electrolytischen Dissociationsbestimmungen allgemeinere Schlussfolgerungen gegenwärtig noch nicht fructificiren lassen, so möchte ich es doch nicht unterlassen, da ich nun einmal auf die Beziehungen der Fumar- und Maleïnsäure geführt bin, die folgenden Gesichtspunkte hier wenigstens kurz zu berühren.

Von sogenannten stereoisomeren Verbindungen, soweit sich von ihnen sagen lässt, dass wirklich in ihren sterischen Verschiedenheiten die alleinige, ihre Isomerie bedingende Ursache allgemein anerkannt wird, liegen Bestimmungen der electrolytischen Dissociationsgrössen bis jetzt hauptsächlich nur für solche vor, deren Isomerie sich auf das Vorhandensein von asymetrischem Kohlenstoff zurückführt. Die Unterschiede, welche derartige Isomere in ihren Dissociationsconstanten ergeben haben, sind im Allgemeinen gering: Sie betragen in der Regel nicht mehr als $^1/_3$, höchstens bis zu $^1/_2$ der die kleinere Constante angebenden Zahl.

Die gleiche Berechtigung wie der Theorie von der Stereoisomerie durch asymmetrischen Kohlenstoff scheint mir zweifellos der Annahme zuzukommen, dass auch durch Kohlenstoffatome, welche als Glieder an der Bildung einer geschlossenen Kette mit zwei Valenzen theilnehmen, Stereoisomerie bedingt sein kann, wenn wenigstens zwei solcher Glieder in ihren beiden, bei der Ringbildung nicht verwendeten Valenzen asymmetrisch gebunden sind. — Als Repräsentanten dieser Art von Stereoisomerie (durch Ringkohlenstoff) sind bis jetzt genauer bekannt diejenigen Hydroderivate der Phtalsäure[1]) und Terephtalsäure, welche von ihrem Entdecker (Baeyer) als Cis- und Trans-Isomere bezeichnet worden sind. Und von solchen stereoisomeren Hydrophtalsäuren ist meines Wissens erst für ein Paar, nämlich für die beiden Hexahydrophtalsäuren, die Bestimmung der Dissociationsconstanten ausgeführt. (Ann. Chem. 269, 163.)

cis-Hexahydrophtalsäure, K = 0,0044,
trans- „ „ K = 0,0062.

Es ist ausserordentlich interessant, dass sich dabei für diese beiden Isomeren ein Unterschied ihrer Constanten ergeben hat, der nahezu mit den für die Stereoisomeren der zuerst besprochenen Art innerhalb enger Grenzen festgestellten Differenzen übereinstimmt, nämlich etwas mehr als ein Drittel der kleineren Zahl beträgt.

Die Annahme dagegen, dass auch durch die doppelte Bindung zweier Kohlenstoffatome miteinander, wenn dieselben in ihren zwei übrigen Valenzen asymetrisch gesättigt sind, Stereoisomerie veranlasst werden könnte (weil das System nicht mehr frei drehbar wäre), halte ich für

[1]) Wie man hiernach sieht, ist der Grund für die Stereoisomerie der Dimethylbernsteinsäuren nicht der gleiche oder analoge, wie der für die Stereoisomerie der Hydrophtalsäuren, wie es von Baeyer (Ann. Chem. 269, 165) dargestellt worden ist; denn für die Dimethylbernsteinsäuren muss Baeyer die die Carboxylgruppen bindenden (asymetrischen) Kohlenstoffatome bis zur begünstigtesten Configuration frei drehbar annehmen: Bei den Hydrophtalsäuren gilt das Gleiche für die Ringkohlenstoffatome nicht. Vergl. Ann. Chem. 258, 180.

unberechtigt, da sie die weitere Annahme von vier a prio getrennten und bestimmt gerichteten Einzelkräften für das Kohlenstoffatom zur Voraussetzung hat. Im Gegentheil zu dieser letzteren, durchaus willkürlichen, nach meinen Begriffen geradezu unnatürlichen Hypothese denke ich mir, wie ich das schon vor Jahren[1]) bekannt habe, für jedes Atom die Kraft, welche seine chemische Thätigkeit bedingt und vermittelt, an und für sich als ein einheitliches Ganzes, für das von einer Trennung in einzelne Theile und von einer Wirkung nach bestimmten Richtungen erst dann die Rede sein kann, wenn die chemische Wechselbeziehung mit bestimmten anderen Atomen in Betracht kommt. — In den einzelnen Atomen, so lange sie für sich ausser chemischer Thätigkeit gedacht werden, hat diese Kraft also überhaupt keine Richtung, oder vielmehr sie ist nach allen Richtungen im Gleichgewicht. Sie wird in einem einwerthigen Atom, sobald dieses in chemische Reaction tritt, auf eine einzige Richtung concentrirt. Im Kohlenstoffatom trennt sie sich bei der Einwirkung von nur einwerthigen Atomen in vier Theile, die sich nach möglichst verschiedenen Seiten richten. Das Grössenverhältniss dieser vier, als Valenzen bezeichneten Theile hängt innerhalb bestimmter Grenzen davon ab, ob die gebundenen Atome gleich- oder ungleichartig sind, und die symmetrische oder mehr oder weniger unsymmetrische Richtungsbeziehung der Valenzen ist eine Function dieses Grössenverhältnisses. Wenn nun mit einem Kohlenstoffatom ausser zwei einwerthigen Atomen ein zweiwerthiges Atom oder ein zweites Kohlenstoffatom so zusammentrifft, dass eine sogenannte doppelte Bindung entsteht, dann wird hierbei die Menge Kohlenstoffaffinität, die wir als zwei Valenzen bezeichnen, nicht in der gleichen Weise, wie wenn sie durch zwei verschiedene einwerthige Atome gesättigt wird, in zwei getrennten, verschieden gerichteten Theilen zur Wirkung kommen, sondern sie wird als einheitlicher und einheitlich gerichteter Theil derselben Kraft die sogenannte doppelte Bindung besorgen gewissermassen als ein einziges Band, um das als Achse für die durch solche Doppelbindung verbundenen Atome ebensogut, wie für nur durch einfache

[1]) Ber. 14, 432. Ad. Claus: Zur Frage nach den Affinitätsgrössen des Kohlenstoffs.

Bindung zusammenhängende Atome freie Drehbarkeit angenommen werden muss.

Natürlich ist dieser Auffassung gegenüber die so beliebte, für die Isomerie der Maleïn- und Fumarsäure von manchen Chemikern geradezu als bewiesen angenommene Erklärung, dass diese zwei Säuren nur durch die räumlich differente Beziehung (Cis- und Trans-stellung) ihrer Carboxylgruppen verschieden seien, unmöglich. Und dieser Schlusssatz steht in vollster Harmonie mit der oben erwähnten, wenn auch allerdings noch vereinzelten, bis jetzt nur auf den einzigen Fall der beiden Hexahydrophtalsäuren beschränkten Beobachtung, nach welcher durch den Unterschied, ob zwei Carboxylgruppen in Cis- oder Trans-stellung zu einander stehen, nicht entfernt derartige Verschiedenheiten in den Dissociationsconstanten (und vielleicht noch geringere Differenzen in den wirklichen Affinitätsgrössen [?]) der Isomeren hervorgerufen zu werden scheinen, wie sie thatsächlich und unbestritten für Fumarsäure und Maleïnsäure festgestellt sind. — Wenn gegenwärtig diese letztere Ueberlegung, wie gesagt, auch gerade noch nicht so entscheidend in der Discussion zur Verwendung kommen kann, wie es ihr vielleicht schon in naher Zukunft, sobald mehr experimentelles Material beschafft sein wird, bevorsteht, so muss doch schon ihre blosse Erwähnung genügen, um die Aufmerksamkeit wieder auf den meinerseits von Anfang an immer und consequent geltend gemachten Grundsatz zu lenken, dass überhaupt Unterschiede, welche **nur** die **räumliche** Lagerung der Atome im Molekül, bei durchaus **gleichbleibender chemischer Structur** des letzteren, betreffen, nur Verschiedenheiten in den **physikalischen** Eigenschaften (wie Schmelzpunkt, Krystallform, Löslichkeit, optische Erscheinungen etc.) hervorrufen können; dass daher sogenannte Stereoisomerie nicht zur Erklärung **ausgesprochen chemischer Verschiedenheit** dienen kann; dass vielmehr in allen Fällen, in welchen es sich um **prinzipielle Unterschiede specifisch chemischer** Eigenschaften bei gleich zusammengesetzten Verbindungen handelt, — auch in verschiedener **chemischer Structur** die Ursache der Verschiedenheit gesucht werden muss.

Während die sogenannte Stereochemie von vornherein ihren für die Fumarsäure und Maleïnsäure aufgestellten Formeln als besonderen Vorzug den Umstand nachrühmen konnte, dass sich in denselben durch die verschiedenen Entfernungsbeziehungen der Cis- und Trans-stellung in ausserordentlich plausibler Weise und gewissermassen als selbstverständlich der Grund darstelle, warum die eine Isomere ein Anhydrid bildet, die andere nicht, so war dagegen von der hier vertretenen Anschauung damals kaum etwas Thatsächliches einzuwenden, so unwahrscheinlich es nach derselben auch erscheinen musste, dass das Eintreten einer so specifisch chemischen Reaction, wie sie unbestreitbar doch die Anhydridbildung ist, nicht sowohl von der chemischen Constitution bedingt sein, sondern vielmehr von einem rein räumlichen, im chemischen Sinne, so zu sagen, äusserlichen, gewissermassen zufälligen Umstande abhängen sollte. — Nun, wie bekannt, heute ist die Sachlage eine andere. Denn durch die Untersuchungen [1]) Baeyer's ist bewiesen, dass den stereoisomeren Hydrophtalsäuren auch stereoisomere Anhydride der Cis- wie Trans-form entsprechen, dass dem Unterschied der Cis- und Trans-stellung zweier Carboxylgruppen entsprechend in stereoisomeren Molekülen wohl die Leichtigkeit der Anhydridbildung modificirt erscheinen kann, dass aber die Hypothese, durch die grössere räumliche Entfernung der Carboxylgruppen in der Transstellung sei überhaupt die Fähigkeit zur Anhydridbildung aufgehoben, unberechtigt ist.

Nach unseren heutigen Kenntnissen würde also gerade die stereoisomere Formulirung der Fumarsäure und Maleïnsäure die Existenz zweier verschiedener Anhydride [2]) dieser Säuren voraussetzen; und so lange diese

---

[1]) Ann. Chem. **258**, 216; **269**, 161 u. 189ff.

[2]) Vergl. Baeyer: Ann. Chem. **258**, 178. — Gegenüber der Erklärung, die Baeyer für die Nichtexistenz des Fumarsäureanhydrids aus den Winkelverhältnissen der Valenzrichtungen abgeleitet hat, seien hier vorläufig nur folgende zwei Punkte hervorgehoben: Einmal nämlich rechnet diese Erklärung trotz der differenten (im Fall der Hydrophtalsäuren sogar asymmetrischen) Bindung der betreffenden Kohlenstoffatome mit der Annahme eines regulären Tetraëders als Wirkungsphäre. Zweitens aber kehrt diese Erklärung die andererseits immer

nicht wirklich nachgewiesen ist, muss, abgesehen von allem Andern, auch anderen auf structurchemischer Grundlage möglichen Erklärungsweisen gegenüber die Anschütz'sche Auffassung der Maleïnsäure als die wahrscheinlichste und den Thatsachen am vollkommensten Rechnung tragende bezeichnet werden, da die Entstehung von nur ein und demselben Anhydrid aus beiden Säuren, so zu sagen, in ihrem Begriff liegt.

Ein ganz besonderes Interesse muss die zuletzt hervorgehobene Thatsache von der unzweifelhaften Existenz der den Trans-Hydrophtalsäuren zugehörigen Anhydride in Anspruch nehmen gegenüber dem, was Hantzsch und Miolati in ihrem Aufsatz S. 4 als:

> *„das stereochemische Princip der intramolekularen Reaction räumlich benachbarter Gruppen"*

bezeichnet haben. Und ich komme damit zum Schluss wieder auf den speciellen Gegenstand dieser Abhandlung, auf die sogenannte Stereochemie des Stickstoffs kurz zurück.

Bekanntlich lassen gewisse Aldehyde als Umsetzungsprodukte mit Hydroxylamin unter Abscheidung von einem Molekül Wasser zwei isomere Verbindungen (die sogenannten Aldoxime) entstehen, von denen in der Regel das eine Isomere unter bestimmten Umständen leicht in ein Nitril und ein Molekül Wasser zerfällt, während das Andere einer derartigen Wasserabspaltung nicht fähig ist. Um diesen specifischen Unterschied in der chemischen Reactionsfähigkeit der isomeren Aldoxime zu erklären, sagen Hantzsch und Miolati wörtlich:

> *„Man hat daher(!) anzunehmen, dass in den ersteren die als Wasser austretenden Gruppen* H *und* OH *einander räumlich benachbart, in den letzteren von einander entfernt sind im Sinne der Configurationen und Bezeichnungen:"*

---

in den Vordergrund gestellte Bedeutung der „räumlichen Entfernungen" geradezu um, insofern nach Baeyer's Modell die räumliche Entfernung der beiden Carboxylgruppen in den trans-Hydrophtalsäuren eine grössere als in der Fumarsäure sein würde.

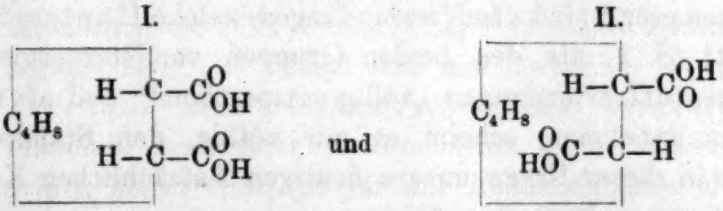
I. II.

„R—C—H und R—C—H
‖ ‖
N—OH HO—N

Synaldoxim Anti-Aldoxim".

Zur Illustration, wie wenig diese Art stereochemischer Erklärungen consequenter Weise heute überhaupt noch auf Berechtigung Anspruch erheben kann, dürfte es genügen, derselben hier einfach die in derselben Schreibweise ausgedrückte räumliche Formulirung der beiden Hexahydrophtalsäuren gegenüberzustellen.

In den durch die beiden folgenden Configurationen:



Cis-hexahydrophtalsäure und Trans-hexahydrophtalsäure.

dargestellten Isomeren wird durch die verschiedene räumliche Entfernung, welche die zwei Carboxylgruppen in I und in II trennt, ein principieller Unterschied in der Reationsfähigkeit derart, dass nur aus I, nicht aber aus II ein Anhydrid entstehen könnte, nicht hervorgerufen. Trotz der grossen räumlichen Entfernung der beiden Carboxylgruppen, welche in dem Molekül der Transisomeren (auch von der Structurtheorie) angenommen wird, vermögen deren Hydroxyle doch miteinander zur Anhydridbildung in Reaction zu treten und ein Molekül Wasser abzuscheiden, obgleich dabei das im Molekül verbleibende Sauerstoffatom des einen Hydroxyls die räumlich so entfernte Stelle, welche vorher von dem anderen Hydroxyl eingenommen war, durch Bindung mit seiner zweiten Valenz befriedigen, oder — wie Baeyer sich ausdrückt — als Anhydridbrücke über einen so weiten Raum gespannt werden muss.

Dass dem gegenüber für die sogenannten Anti-Aldoxime in der grösseren, der Configuration II entsprechenden räumlichen Entfernung von Hydroxyl und Wasserstoff der Grund zu suchen sein soll, aus dem die für Configuration I so leicht

erfolgende Wasserabspaltung versagt, das muss um so unberechtigter und um so ferner liegend erscheinen, als in diesem Falle der Wasserabscheidung nicht einmal die Hinterlassung einer „besonderen Raumüberbrückung“ in Frage kommt, sondern es sich vielmehr nur um die Schliessung einer dritten Bindung zwischen zwei benachbarten und bereits durch doppelte Verbindung miteinander zusammenhängenden Atomen handelt. — Und man wird sich nicht verhehlen können, dass mit diesen Betrachtungen der ganzen Hantzsch'schen Stereochemie des Stickstoffs geradezu der Boden entzogen ist.

Gegenüber der theoretischen Aufstellung von zwei Gruppen stereoisomerer Stickstoffverbindungen, welche Hantzsch und Miolati (S. 2) als den beiden Gruppen von stereoisomeren Kohlenstoffverbindungen „völlig entsprechend“ und als nachgewiesen annehmen, scheint es mir nöthig, den Standpunkt, welchen in dieser Frage unsere heutigen thatsächlichen Kenntnisse anweisen, kurz zu präcisiren.

1. Nach den Untersuchungen von Le Bel scheinen allerdings auch bei bestimmten Ammoniumverbindungen Beispiele von optischer Isomerie vorzukommen. Ob diese Erscheinungen aber eine dem asymmetrischen Kohlenstoffatom so völlig entsprechende Function des asymmetrischen Stickstoffs voraussetzen, ist eine Frage, zu deren Diskussion erst noch das nöthige experimentelle Material geliefert werden muss.

2. Ebenso ist es nicht unwahrscheinlich, dass es auch noch andere stereoisomere Stickstoffverbindungen giebt, in denen Ringstickstoffatome in ähnlicher Weise, wie Ringkohlenstoffatome (siehe oben S. 550) die Ursache von räumlicher Isomerie bilden. Es ist auch möglich, dass unter den Isomerieerscheinungen von Oximen, soweit sie bis jetzt bekannt sind, bestimmte Fälle dieser Klasse von geometrischer Isomerie angehören, allein mit Sicherheit — d. h. mit solcher Sicherheit, wie z. B. die Cis- und Trans-isomeren der Hydrophtalsäuren — kennen wir Beispiele für diese (geometrische) Stereoisomerie von Stickstoffverbindungen bis heute nicht. Und vor Allem ist es nicht im entferntesten und durch keine einzige Thatsache nachgewiesen, dass

auch solche Oxime, welche sich, wie z. B. die beiden Reihen von isomeren sogenannten Aldoximen, durch ausgesprochen chemische Reactionen von einander unterscheiden, als in diesem Sinn stereoisomer aufzufassen seien.

Wie es speciell um die logische Grundlage des von Hantzsch construirten theoretischen Gebäudes seiner sogen. Stereochemie des Stickstoffs steht, darüber verdanken wir dem Aufsatze von Hantzsch und Miolati eine geradezu unwiderstehliche Selbstkritik. Bei Entwicklung ihrer Theorie S. 2 sagen dieselben wörtlich:

> *„das dreiwerthige Stickstoffatom* $(N)^{III}$ *vermag den dreiwerthigen Kohlenstoffrest* $(CH)^{III}$ *bez.* $(CR)^{III}$ *in vielen Fällen zu ersetzen. So .... Macht man nun die übliche — obgleich durchaus weder nothwendige noch berechtigte — Annahme gesonderter Valenzeinheiten als gerichteter Einzelkräfte, macht man also für das Kohlenstoffatom u. s. w.“*

und nun bauen die Verfasser ihre ganze Theorie auf dieser Annahme von gerichteten Einzelvalenzen auf, von der sie selbst ausdrücklich vorausgeschickt haben, dass sie durchaus weder nothwendig noch berechtigt sei. — Wird es nöthig sein, dasselbe Prädikat „nicht nothwendig und nicht berechtigt“ auch noch ausdrücklich auf ihre ganze Theorie auszudehnen?

Freiburg, Anfang November.

Ueber die stereoisomeren Isopropylphenylglycolsäuren;

von

M. Fileti.[1])

Die Spaltung der Säuren vom Typus der Traubensäure mittelst optisch activer Basen ist in der Regel ausgeführt worden, um nur die eine stereoisomere Verbindung rein zu gewinnen. Bei den in Rede stehenden Untersuchungen, deren Details in der „Gazzetta Chimica" veröffentlicht werden sollen, habe ich die Frage experimentell geprüft, ob es nicht durch abwechselnde Arbeiten mit verschiedenen Basen gelingt, die beiden Isomeren vollständig zu isoliren.

Das Princip der Methode lässt sich in Kürze, wie folgt, erläutern: Auswahl zweier Alkaloïde A und B derart, dass jedes dieser mit jeder der zu trennenden stereoisomeren Säuren C und C′ Salze von einigermassen verschiedener Löslichkeit liefert. Sodann ist zu beachten, dass die weniger löslichen Salze beider Basen nicht aus einer activen Säure stammen, sondern dass sie Derivate der zwei Isomeren seien. Mit anderen Worten: es soll ein bestimmter Unterschied zwischen der Löslichkeit der Salze AC und AC′, sowie zwischen BC und BC′ bestehen, so dass z. B. die weniger löslichen Salze AC und BC′ sein würden. Aus der Lösung der Salze, die mit A dargestellt sind, wird sich beim Krystallisiren zuerst wesentlich AC abscheiden. Aus dem löslicheren Salze, welches mehr AC′, als AC enthält, wird natürlich mehr von C′, als von C abgeschieden; wird dieses Gemisch mit dem Alkaloïd B behandelt, so wird beim Krystallisiren zuerst mehr BC′, als BC erhalten, woraus ein an C reiches Gemisch der zwei Säuren frei gemacht wird. Durch Wiederholen dieser Operationen gelingt es schliesslich, die beiden activen Säuren rein zu gewinnen.

Die Versuche mit Isopropylphenylglycolsäure sind erfolgreich mittelst Chinin und Cinchonin ausgeführt worden.

---

[1]) Nach dem italienischen Manuscript des Hrn. Verf. E. v. M.

Das Chinin giebt mit der genannten Säure ein Salzgemisch, aus welchem durch Umkrystallisiren mit wässerigem Alkohol leicht das Salz der links drehenden Säure (Schmelzp. 204° bis 205°) rein zu gewinnen ist, während das der rechts drehenden Säure nicht ganz frei von ersterem erhalten werden kann. Dagegen lässt sich mittelst Cinchonins das Salz der rechts drehenden Säure (Schmelzp. 201°) rein darstellen. So gelingt es, durch abwechselnde Bereitung von Chinin- und Cinchoninsalzen, Umkrystallisiren derselben, Abscheidung der Säuren etc. die stereoisomeren Säuren vollständig von einander zu trennen.

Diese beiden haben ein viel grösseres Krystallisationsvermögen, als das inactive Gemisch derselben: aus wässrigem Alkohol scheiden sich jene in dicken Tafeln von 153°—154° Schmelzp. aus, während die inactive in Blättchen von 156°—157° Schmelzp. krystallisirt.

Die Löslichkeit in absolutem Alkohol ist folgende:

100 Thle. desselben lösen bei 13°:

47,49 Thle. rechtsdrehende Säure,
47,32 „ linksdrehende Säure,
21,61 „ inactive Säure.

Werden gleiche Theile der beiden activen Säuren in Alkohol gelöst, so scheidet sich die völlig inactive Säure (Schmelzp. 156°—157°) aus. — Das Drehungsvermögen jener in alkoholischer Lösung ist folgendes:

Rechtssäure $[\alpha]_D = 134{,}9°$ ($c = 4{,}0568$, $l = 2$, $t = 17°$, $\alpha = 10{,}95°$.)

Linkssäure $[\alpha]_D = -135°$ ($c = 4{,}0916$, $l = 2$, $t = 17°$, $\alpha = -11{,}05°$.)

Durch 40stündiges Erhitzen mit Wasser in geschlossenen Röhren auf 180°—200° verlieren die activen Säuren ihr Drehungsvermögen.

Das Chininsalz der linksdrehenden Säure bildet wollige Nadeln von 204°—205° Schmelzp., ziemlich löslich in siedendem, sehr wenig in kaltem Alkohol. 100 Thle. Wasser von 15° lösen 0,09 Thle., 100 Thle. Alkohol 0,54 Thle. des Salzes. Das Drehungsvermögen seiner alkoholischen Lösung ist:

$[\alpha]_D = -118{,}4°$ ($c = 0{,}3800$, $l = 2$, $t = 13°$, $\alpha = -0{,}9°$).

Das Chininsalz der rechtsdrehenden Säure, aus dieser bereitet, bildet dünne Nädelchen, welche bei 192°—193°

schmelzen. 100 Thle. Wasser lösen bei 19° 0,18 Thle., 100 Thle. Alkohol (bei 20°) 1,44 Thle. Sein Drehungsvermögen (in Alkohol) beträgt:

$[\alpha]_D = -79{,}4°$ ($c = 0{,}9248$, $l = 2$, $t = 24°$, $\alpha = -1{,}47°$).

Das Cinchoninsalz der rechtsdrehenden Säure krystallisirt in langen, glänzenden Nadeln von 201° Schmelzp., ist in kaltem Wasser wenig, in kochendem merklich löslich. 100 Thle. von 15° lösen 0,17 Thle. Salz, 100 Thl. absoluter Alkohol 3,54 Thle. Das Drehungsvermögen letzterer Lösung ist:

$[\alpha]_D = +136{,}8°$ ($c = 2{,}3014$, $l = 2$, $t = 13°$, $\alpha = +6{,}3°$).

Das Cinchoninsalz der linksdrehenden Säure, aus dieser bereitet, zeigt geringere Neigung zu krystallisiren, als obiges; es bildet wollige, bei 167° schmelzenden Nadeln.

100 Thle. Wasser lösen bei 19° 0,40 Thle.

100 Thle. absol. Alkohol lösen bei 200° 31,65 Thle.

Rotationsvermögen: $[\alpha]_D = +83{,}4°$ ($c = 1{,}3308$, $l = 2$, $t = 24°$, $\alpha = +2{,}22°$).

Umwandlung der activen Isopropylphenylglycolsäuren in Isopropylphenylchloressigsäure.

Um zu erfahren, ob die beiden activen Säuren durch Austausch ihres Hydroxyls gegen Chlor ihre Activität verlören, wurde jede derselben mit überschüssiger, bei 0° gesättigter Salzsäure im Rohr 72 Stunden lang auf 40°—45° erwärmt. Man erhält so in jedem Falle Isopropylphenylchloressigsäure von 82° Schmelzp., welche sich, in Petroläther gelöst, gänzlich inactiv erwies. Auch bei dem Versuch, der mit rechtsdrehender Säure und starker Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur (20°—22°)[1]) ausgeführt wurde, ergab sich, dass nach etwa 3 Tagen jene Säure in völlig inactive Isopropylphenylchloressigsäure überging.

Da die letztere schon durch Wasser leicht Zersetzung erfährt, konnte eine Spaltung in Stereoisomere nicht ausgeführt werden. Durch Behandeln derselben mit Sodalösung bei gewöhnlicher Temperatur und durch Ausfällen mit Salzsäure erhält man die inactive Isopropylphenylglycolsäure (von 156°—157° Schmelzp.)

[1]) Das Gemisch beider wurde mit Petroläther versetzt und von Zeit zu Zeit geschüttelt.

Einwirkung von Codeïn auf überschüssige Isopropylphenylglycolsäure.

Zur Prüfung der Frage, wie eine in zwei active Componenten zerlegbare Säure im Ueberschuss (2 Mol.) auf eine Base (1 Mol.) wirke, wählte ich das linksdrehende, einsäurige Codeïn und liess 1 Mol. desselben auf 2 Mol. Isopropylphenylglycolsäure einmal in wässriger Lösung, sodann mit Wasser und Aether einwirken. In ersterem Falle bestand die nicht gebundene Säure, welche schwach rechtsdrehend war, aus einem Gemisch von etwa 87 Thln. inactiver und 13 Thln. Rechtssäure. Im anderen Falle war die unverbunden gebliebene Säure inactiv.

Turin, Universitätslaboratorium, August 1892.

Derivate der Homoterephtalsäure;

von

M. Fileti und E. Cairola.

Mononitrohomoterephtalsäure: $C_6H_3\begin{cases}COOH & (1)\\ NO_2 & (3)\\ CH_2.COOH & (4)\end{cases}$.

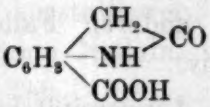
Durch Nitriren der Homoterephtalsäure mit Salpetersäure (von 1,52 spec. Gew.) bei 60°—70° bildet sich ein Mononitroderivat, welches in strohgelben Tafeln von 222°—223° Schmelzp. krystallisirt.[1]) Es ist in kaltem Wasser wenig, aber leicht in kochendem löslich, aus dem es durch Krystallisiren leicht rein gewonnen wird; leicht in Alkohol löslich, wird es von den gewöhnlichen Lösungsmitteln wenig oder gar nicht aufgenommen.

Der Methyläther der Nitrosäure bildet farblose, bei 75° bis 77° schmelzende Spiesse. Durch Zufügen von überschüssigem wässrigem Ammoniak nimmt seine alkoholische Lösung intensive Amethystfarbe an, welche allmählich ver-

[1]) Aus den wässrigen Mutterlaugen haben wir in sehr geringer Menge eine bei 170° schmelzende Substanz, vielleicht eine obiger isomere Säure, isolirt.

schwindet, um nach erneutem Zusatz von Ammoniak wieder zu erscheinen.

Die Nitrohomoterephtalsäure zersetzt sich quantitativ in Kohlensäure und Metanitroparatoluylsäure (Schmelzp. 189°) durch 7stündiges Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 120°. — Durch Behandeln des Chlorids der letzteren Säure mit kalter Ammoniakflüssigkeit wurde das noch unbekannte Metanitrotoluylamid in langen, hellgelben Nadeln gewonnen, welche bei 165°—166° schmelzen; es ist in Alkohol ziemlich, in Benzol wenig, in Aether noch schwieriger löslich.

Oxindolcarbonsäure: 

bildet sich durch Reduction obiger Nitrohomoterephtalsäure mit Eisenvitriol und Ammoniak oder besser mit Schwefelammonium und lässt sich aus wässrigem Alkohol umkrystallisiren. Sie ist in den sonst gebräuchlichen Lösungsmitteln wenig oder nicht löslich. In völlig reinem Zustande ist sie gelb gefärbt, mit einem Stich in's Braune und schmilzt bei 313°; unrein ist sie dunkelroth und zersetzt sich vor dem Schmelzen.

Ihr Ammonsalz: $C_9H_{10}O_3N_2 + 2H_2O$ bildet braungelbe Prismen, das Baryumsalz: $(C_9H_6O_3N)_2Ba + 3^1/_2H_2O$, gelbbraune, in Wasser wenig lösliche Krystalle. Wird letzteres, mit Zinkstaub gemischt, im Wasserstoffstrom erhitzt, so bildet sich Oxindol.

Die Einzelheiten obiger Versuche sollen in der „Gazzetta Chimica" veröffentlicht werden.

Turin, im August 1892.

Darstellung und Eigenschaften einiger alkylirter Orthodiamine;

von

F. Kehrmann und J. Messinger.

(Mittheilung aus dem anorgan. Laboratorium der königl. technischen Hochschule zu Aachen.)

Seit längerer Zeit mit Versuchen beschäftigt, welche auf der Anwendbarkeit monalkylirter o-Diamine zu verschiedenen Synthesen beruhen, haben wir uns bemüht, die bisher bekannt gewordenen Darstellungsmethoden derartiger Körper möglichst zu vereinfachen, resp. neue, glatt verlaufende und wohlfeilere Bildungsweisen aufzufinden.

Sehr gut bewährt hat sich uns bisher besonders die auf der Einwirkung von Aminen auf o-Nitrohalogenbenzole und nachfolgender Reduction der erhaltenen o-Nitroalkylaniline beruhende Bildungsweise.

o-Nitrobrombenzol setzt sich in concentrirter alkoholischer Lösung mit 2 Molekülen Methyl-, Aethyl- und Benzylamin sehr glatt um, wenn man unter Druck 4—5 Stunden auf 150° erhitzt. Auch secundäre Amine wie Dimethylamin reagiren unter diesen Umständen sehr glatt unter Bildung von o-Nitro-dialkylanilinen, welche durch Reduction die unsymmetrisch disubstituirten o-Diamine liefern. Man erhält so leicht Methyl-, Aethyl-, Dimethyl-o-nitranilin als rothgelbe Oele, das Benzylorthonitranilin als ebenso gefärbte Krystallmasse in theoretischer Ausbeute.

Letzteres lässt sich indessen viel billiger durch Einwirkung von Benzylchlorid auf o-Nitranilin bis zum Aufhören der Salzsäure-Entwicklung und Destillation des Productes mit Wasserdampf darstellen, wobei unangegriffenes o-Nitranilin übergeht.

o-Nitrobenzylanilin schmilzt bei 74—75°, krystallisirt aus Alkohol in prachtvollen rothgelben Prismen und ist in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln leicht, in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich.

1. 0,2409 Grm. über H_2SO_4 getrocknet gaben 0,6050 Grm. CO_2.
2. 0,2007 Grm. über H_2SO_4 getrocknet gaben 0,5050 Grm. CO_2.

Nach der Methode von Messinger:

	Berechnet für $C_{13}H_{12}N_2O_2$:	Gefunden: 1.	2.
C	68,42	68,49	68,60 %

Den Schmelzpunkt von o-Nitro-methylanilin fanden wir, etwas höher als Hempel[1]), bei 34°.

Zur Darstellung von Methyl- und Aethyl-o-phenylendiamin haben wir mit Zinn und Salzsäure und etwas Alkohol reducirt, nach dem Uebersättigen mit Natronlauge ausgeäthert, mit Chlorcalcium getrocknet, den Aether abdestillirt und den Rückstand ohne weitere Reinigung zu den Condensationen verwandt, da sich beide Basen selbst in ganz trocknem Zustande und unter Abschluss von Luft und Licht tiefbraun färben und unter Abspaltung von Methylamin resp. Aethylamin zersetzen.

Ueber die Eigenschaften siehe übrigens Hempel,[1]) sowie O. Fischer.[2])

Natürlich ist es uns schon lange bekannt, dass die monalkylirten o-Diamine mit Oxydationsmitteln, besonders glatt mit Eisenchlorid, in guter Ausbeute eigenthümliche Oxydationsprodukte geben, welche sehr wahrscheinlich eine neue Classe von Farbstoffen repräsentiren, deren erste Vertreter durch Mittheilungen von M. Schöpff, O. Ernst, O. Fischer und L. Sieder bekannt geworden sind.

Laut Ausweis unseres Notizbuchs sind wir mit der Untersuchung der Oxydationsprodukte von Methyl-, Aethyl-, Benzyl- und Phenyl-o-phenylendiamin seit Mitte Januar 1891 beschäftigt, sehen uns aber zur Mittheilung unserer bisherigen, allerdings unvollständigen Resultate im Hinblick auf eine im Ferienheft der Berichte befindliche Veröffentlichung von Herrn O. Fischer, welcher sich dort die Untersuchung des Oxydationsproduktes des Methyl-o-phenylendiamins vorbehalten hat[3]), veranlasst, mit dem Hinzufügen, dass wir uns die Vervollständigung unserer Versuche ebenfalls vorbehalten.

Methylphenylendiamin und Eisenchlorid.

Versetzt man eine concentrirte wässerige Lösung des Chlorhydrats der genannten Base tropfenweise unter Umschütteln mit einer starken Eisenchlorid-Lösung, so färbt sich die Flüssigkeit alsbald intensiv dunkelroth und nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung metallisch-grün glänzender

[1]) Ueber die Eigenschaften von Methyl- und Aethyl-o-nitranilin siehe dies. Journ. [2] **39**, 199, sowie [2]) Ber. **25**, 2841.

[3]) Ber. **25**, 2843.

Nädelchen eines Chlorhydrats des Oxydationsproduktes, welche schliesslich die Flüssigkeit breiartig erstarren machen. Man setzt einen kleinen Ueberschuss von Eisenchlorid hinzu, saugt den Krystallbrei ab, wäscht das Eisensalz mit gesättigter Salmiaklösung weg und verdrängt letztere durch kurzes Waschen mit ganz kleinen Wassermengen. Das rückständige Salz wird zweimal aus thunlichst wenig siedendem Wasser umkrystallisirt. Man erhält so verfilzte braunrothe Nädelchen, welche sich ohne Dissociation in Wasser und Alkohol mit gelblichroter Farbe leicht auflösen. Auf Zusatz von wenig Säure ändert sich die Farbe in dunkelblutroth mit einem schwachen Stich ins Violette und bleibt so, auch bei Zusatz eines grossen Ueberschusses ganz concentrirter Salzsäure. Auch die Lösung in englischer Schwefelsäure besitzt die gleiche Farbe. Die Salzlösungen schmecken intensiv bitter.

1. 1,1750 Grm. über Aetzkalk getrocknetes HCl-Salz verloren bei 120° 0,0750 Grm. Wasser = 6,37 %.

2. 0,191 Grm., bei 120° getrocknet, gaben 0,4210 Grm. CO_2 (nach Messinger).

3. 0,1828 Grm., bei 120° getrocknet, gaben 0,0903 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_{14}H_{16}N_3OCl + H_2O$:	Gefunden: 1.
H_2O	6,09	6,37 %.

	Berechnet für $C_{14}H_{16}N_3OCl$:	Gefunden: 1.	2.
C	60,50	59,93 %	—
Cl	12,76	—	12,21 %.

Die dem beschriebenen Chlorhydrat entsprechende starke Base, welche in Wasser leicht mit rothgelber Farbe löslich ist, haben wir noch nicht analysirt.

Aethyl-o-phenylendiamin giebt mit Eisenchlorid unter denselben Bedingungen in theoretischer Ausbeute die homologe Verbindung. Das Chlorhydrat der Aethylbase krystallisirt aus siedendem Wasser in glänzenden, braunroten, langen Nadeln, welche weniger leicht löslich sind wie das Chlorhydrat der Methylbase. Ammoniak fällt aus concentrirter wässriger Lösung langsam die freie Base in Gestalt glitzernder, rothbrauner Nadeln, deren wässrige Lösung aus der Luft Kohlensäure anzieht.

Aus der wässrigen Lösung des Chlorhydrats des Benzyl-

o-phenylendiamins fällt Eisenchlorid selbst bei grosser Verdünnung einen pulverigen violettrothen Niederschlag, welcher aus dem Chlorhydrat des Oxydationsproduktes besteht. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in metallisch-grünen Krystallen.

o-Amido-diphenylamin und Eisenchlorid.

Vor nahezu 2 Jahren haben wir mitgetheilt,[1]) dass wir das Studium des Oxydationsproduktes des Phenyl-o-phenylendiamins aufgenommen hätten. Die Untersuchung konnte in Folge mehrfacher Unterbrechungen bisher nicht wesentlich gefördert werden, und wir sehen uns demnach auf die Mittheilung noch sehr unvollständiger Resultate beschränkt.

Zur Darstellung versetzt man eine nicht zu verdünnte Lösung des Chlorhydrats des Diamins unter Umschwenken tropfenweise mit Eisenchlorid in geringem Ueberschuss, saugt den abgeschiedenen Krystallbrei ab, wäscht mit verdünnter Salzsäure und krystallisirt zweimal aus siedendem Alkohol um.

Das so dargestellte Chlorhydrat des Oxydationsproduktes ist in siedendem Wasser schwer, in Alkohol ziemlich leicht ohne Dissociation mit blutrother Farbe löslich und krystallisirt aus letzterem Lösungsmittel in metallisch-grünen Nadeln. Zusatz von Salzsäure verändert die Farbe nach Violettroth.

1. 0,1858 Grm., bei 120° getrocknet, gaben 0,0613 Grm. Chlorsilber.
2. 0,1620 Grm., bei 120° getrocknet, gaben 0,0568 Grm. Chlorsilber.
3. 0,2513 Grm., bei 120° getrocknet, gaben 0,0865 Grm. Chlorsilber.

	Berechnet für $C_{24}H_{20}N_3OCl$:	Gefunden: 1.	2.	3.
Cl	8,81	8,16	8,67	8,51 %.

Versetzt man die siedend gesättigte alkoholische Lösung des Chlorhydrats mit Ammoniak in geringem Ueberschuss und lässt erkalten, so krystallisirt die Base in bläulich glänzenden, braunrothen Blättern, vom Schmelzp. 189°—190°, welche in Wasser fast unlöslich, in kaltem Alkohol schwer, in siedendem Alkohol, ferner in Benzol, Toluol, Eisessig mit gelbrother Farbe leicht löslich sind. Die Eisessiglösung enthält das Acetat, welches durch Wasser nicht dissociirt wird. Die Lösung in englischer Schwefelsäure ist violettroth und ändert sich durch Verdünnen nicht. Keine Lösung lässt Fluorescenz wahrnehmen. Dampft man die

[1]) Dies. Journ. [2] 43, 268.

alkoholische Lösung der Base mit Salmiak ein, so entweicht Ammoniak, indem das Chlorhydrat der Base entsteht.

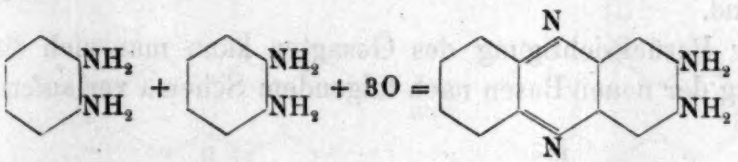
Nach Messinger:

1. 0,1611 Grm. bei 120° getrocknete Base gaben 0,4630 Grm. CO_2.
2. 0,2252 Grm. bei 120° getrocknete Base gaben 0,6519 Grm. CO_2.

	Berechnet für $C_{24}H_{19}N_3O$:	Gefunden: 1.	2.
C	78,90	78,38	78,94 %

Zur Beurtheilung der Constitution der beschriebenen Oxydationsprodukte alkylirter o-Diamine geben die bisher ermittelten Thatsachen nur wenige Anhaltspunkte.

Sehr nahe liegt es ohne Zweifel, den bekannten Oxydationsverlauf des o-Phenylendiamins zur Vergleichung heranzuziehen. Derselbe entspricht folgender Gleichung nach dem Einen von uns[2]) und nach Fischer und Hepp.[1])



Das so gebildete Diamidophenazin ist sauerstofffrei und eine schwache Base.

Im Gegensatze hierzu sind die Oxydationsprodukte monalkylirter o-Diamine unter Abspaltung von Stickstoff entstanden, sauerstoffhaltige[3]) und starke Basen, welche an die Azonium-Basen erinnern. Schon diese Verhältnisse lassen vermuthen, dass ihre Bildungsweise nicht derjenigen des Diamidophenazins entspricht. Zur völligen Gewissheit wird diese Vermuthung, wenn man in Betracht zieht, dass das o-Amidodiparatolylamin nach O. Fischer und L. Sieder[3]) und das p-Chlor-o-amidodiphenylamin nach O. Ernst[4]) ebenfalls sehr glatt und leicht Oxydationsprodukte liefern, welche den hier beschriebenen Körpern zweifellos völlig analog konstituirt sind, was wohl nicht der Fall sein könnte, wenn bei der Oxydation die Para-Stellen zu beiden Amidogruppen in Anspruch genommen würden.

Da die Oxydationsprodukte die doppelte Anzahl C-Atome

---

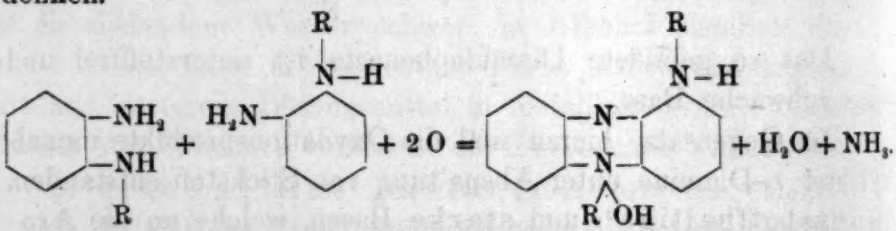
[1]) Ber. 22, 355; 23, 841. [2]) Das. 22, 1983.
[3]) O. Fischer u. L. Sieder, Ber. 23, 3798.
[4]) Ber. 23, 3423.

enthalten, wie die zugehörigen Diamine, so folgt hieraus, dass der abgespaltene Stickstoff einer nicht substituirten Amidogruppe angehören muss, und ferner, dass die Oxydation, wie im Falle des o-Phenylendiamins, mit einer Condensation zweier Moleküle verbunden ist.

Schliesslich sei noch darauf hingewiesen, dass diese neuen Basen in manchen Beziehungen, besonders in ihren Eigenschaften als Farbkörper, viele Aehnlichkeit mit gewissen Amido-Azo-Körpern besitzen.

M. Schöpff[1]), welcher das Oxydationsprodukt des Phenyl-o-phenylendiamins zuerst beobachtete, ist geneigt, es für ein Azin-Derivat zu halten. O. Ernst[2]) hält dafür, dass die Eigenschaften des von ihm dargestellten Oxydationsproduktes des Chlor-amido-diphenylamins der Ansicht von Schöpff nicht günstig sind.

Unter Berücksichtigung des Gesagten kann man sich die Entstehung der neuen Basen nach folgendem Schema verlaufend denken.



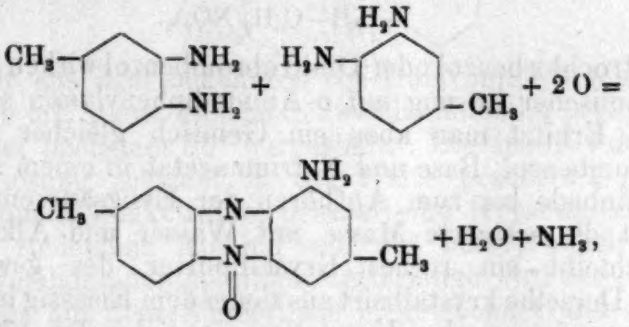
Die neuen Basen wären hiernach eine Art von Saffraninen, welche ihre abweichenden Eigenschaften möglicherweise der Stellung der alkyl-substituirten Amido-Gruppe (Ortho zum Azinstickstoff) zu verdanken hätten.[3])

Wir geben die Formel mit allem Vorbehalt, da es bisher nicht möglich scheint, dieselbe streng zu beweisen, und auch einige Beobachtungen damit nicht ohne Weiteres in Einklang zu bringen sind, wie z. B. die Thatsache, dass die Chlorhydrate, bei 120° getrocknet noch Sauerstoff enthalten, und ferner der Umstand, dass sich der Oxydationsverlauf des 1. 3. 4. Toluylendiamins nicht ganz gleichartig interpretiren liesse, obwohl O. Fischer dessen Oxydationsprodukt als hierher gehörig an-

[1]) Ber. 23, 1839. [2]) Das. S. 3423.

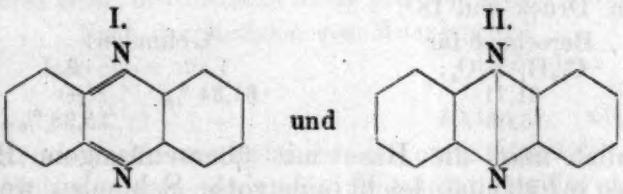
[3]) Die alkylirte Amido-Gruppe kann natürlich ebenso gut in Ortho-Stellung zur Azonium-Gruppe gedacht werden.

zusehen geneigt ist. Vielleicht kann man die Oxydation des Toluylendiamins wie folgt interpretiren:

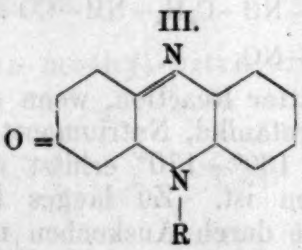


wobei allerdings die Stellung der Methylgruppen unsicher bliebe.

Wir halten es für gut, bei dieser Gelegenheit zu bemerken, dass wir die Kerne



gegebenen Falls für möglicherweise verschieden ansehen und dass wir es für richtig halten, den Kern I bis heute den Eurhodinen, Indulinen und Saffraninen zuzutheilen, insoweit dieselben nicht vielmehr, wie die Indulone, als Parachinon-Derivate von dem Kern III



abzuleiten sind.

Die Bindung der beiden Stickstoffatome unter sich scheint uns eine durch Nichts bewiesene Hypothese, während die Entstehung von Azin-Derivaten aus Orthodiketonen, Chinonen- und Oxychinonen entschieden für die Kerne I und III spricht.

Es erübrigt noch über einige Versuche kurz zu berichten, welche wir angestellt haben, um zu neuen alkylirten o-Diaminen zu gelangen.

Dinitrophenyl-phenyl-o-phenylendiamin.

Dinitrochlorbenzol oder Dinitrobrombenzol wirken in siedender alkoholischer Lösung auf o-Amidodiphenylamin sehr langsam ein. Erhitzt man aber ein Gemisch gleicher Moleküle Dinitrobrombenzol, Base und Natriumacetat in einem Kölbchen im Paraffinbade bis zum Aufhören der Essigsäureentwicklung und kocht die erstarrte Masse mit Wasser und Alkohol aus, so hinterbleibt ein rothes Krystallpulver des gewünschten Körpers. Derselbe krystallisirt aus siedendem Eisessig in glänzenden, rothen, prismatischen Krystallen vom Schmelzp. 170°—171°. In Wasser, Alkohol und Aether ist die Substanz nahezu unlöslich.

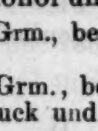
1. 0,1925 Grm., bei 120° getrocknet, gaben 0,4330 Grm. CO_2 (nach Messinger).

2. 0,1939 Grm., bei 120° getrocknet, gaben 27,5 Ccm. Stickstoff bei 752 Mm. Druck und 18°.

	Berechnet für $C_{18}H_{14}N_4O_4$:	Gefunden: 1.	2.
C	61,71	61,34 %	—
N	16,00	—	15,98 %.

Schmilzt man die Base mit überschüssigem Benzil zusammen, so erhält man leicht eine rothe Schmelze, welche beim Auskochen mit verdünnter Salzsäure grossentheils in Lösung geht. Die filtrirte und erkaltete Flüssigkeit scheidet lange, braunrothe Nadeln eines Chlorhydrats ab, dessen Untersuchung noch nicht beendet ist.

p-Acetamido-o-nitro-diphenylamin,

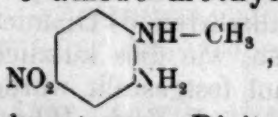


entsteht in wenig glatter Reaction, wenn ein Gemisch gleicher Moleküle p-Amido-acetanilid, Natriumacetat und o-Nitrobrombenzol so lange auf 160°—170° erhitzt wird, bis die Masse dunkelbraun geworden ist. Zu langes Erhitzen drückt die Ausbeute herab. Die durch Auskochen mit verdünnter Salzsäure vom Acetanilid, Natriumacetat, Bromnatrium und viel blauem Farbstoff befreite Schmelze giebt an Aether den neuen Körper nebst unangegriffenem Nitrobrombenzol ab. Der durch Destillation mit Wasserdampf vom Nitrobrombenzol befreite Rückstand krystallisirt aus Alkohol in hübschen rothgelben Blättern vom Schmelzp. 147°—148°.

0,1454 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0,3297 Grm. CO_2 (nach Messinger).

	Berechnet für $C_{14}H_{13}N_3O_3$:	Gefunden:
C	61,91	61,84 %.

p-Nitro-o-amido-methylanilin,



haben wir aus dem bekannten o-p-Dinitromethylanilin[1]) durch Reduction mit alkoholischem Schwefelammonium in einer Druckflasche bei höchstens 50° dargestellt. Die intensiv dunkelrothbraune Lösung scheidet in der Kälte prachtvoll metallischblauglänzende, dunkelrothe, prismatische Krystalle ab, welche sich aus siedendem Alkohol sehr gut umkrystallisiren lassen. Die schwefelammoniumhaltige Mutterlauge wird zur Gewinnung des Restes auf dem Wasserbade eingetrocknet und der Rückstand wiederholt mit verdünnter Salzsäure heiss ausgezogen. Die vereinigten Auszüge scheiden auf Zusatz von Ammoniak den Rest der Base in Gestalt glänzender, rothbrauer Nadeln ab.

1. 0,2453 Grm., über Schwefelsäure getrock., gaben 0,4510 Grm. CO_2.
2. 0,2782 Grm., über Schwefelsäure getrock., gaben 0,5123 Grm. CO_2.

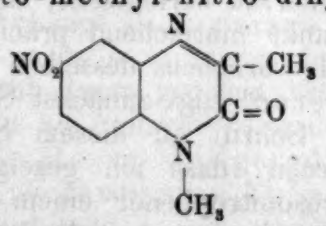
Nach der Methode von Messinger.)

	Berechnet für $C_7H_9N_3O_2$:	Gefunden: 1.	2
C	50,29	50,14	50,22 %.

p-Nitro-o-amido-methylanilin ist eine ziemlich starke Base und löst sich wenig in siedendem Wasser mit gelbrother Farbe, leicht schon in verdünnten Säuren mit gelber Farbe zu Salzen, welche sich aus Wasser ohne Dissociation umkrystallisiren lassen, leicht in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. Schmelzp. 177°—178°.

Versetzt man die verdünnten Salzlösungen mit Brenztraubensäure, so entsteht fast momentan ein gelber, krystallinischer Niederschlag von

n-Methyl-c-keto-methyl-nitro-dihydrochinoxalin:



welcher in siedendem Wasser fast unlöslich ist und sich aus viel siedendem Alkohol in glitzernden, citronengelben Kryställchen erhalten lässt, welche intensiv bitter schmecken.

0,2035 Grm., bei 120° getrocknet, gaben 0,4144 Grm. CO_2 (nach Messinger).

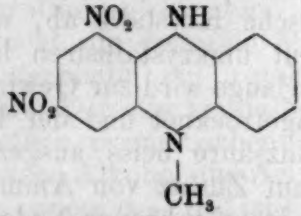
	Berechnet für $C_{10}H_9N_3O_3$:	Gefunden:
C	54,79	55,50 %.

[1]) Leymann, Ber. 15, 1234.

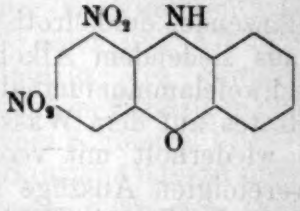
Zum Schlusse theilen wir noch mit, dass die bisher von uns erhaltenen monalkylirten o-Diamine mit Pikrylchlorid in ähnlicher Art reagiren, wie dies kürzlich von G. S. Turpin[1]) für das o-Amidophenol festgestellt wurde.

So erhält man z. B. aus Pikrylchlorid und Methyl-o-phenylendiamin unter gewissen Versuchsbedingungen ein Chinoxalin-Derivat der folgenden Formel I.

I.



II.



Dasselbe ist ein Derivat des Dihydrophenazins. Zum Vergleiche setzen wir die Formel des von Turpin erhaltenen Dinitro-phenoxazins daneben (Formel II).

Mit der Untersuchung der aus Pikrylchlorid und alkylirten o-Diaminen entstehenden Producte sind wir beschäftigt.

Aachen und Cassel, im October 1892. Anorgan. Labor. der techn. Hochschule.

Zur Beurtheilung der Abhandlung von Herrn C. Willgerodt „Ueber die Constitution der Nitrosoazokörper“[2]);

von

F. Kehrmann und J. Messinger.

Wir halten es für genügend, eine Reihe thatsächlicher Ungenauigkeiten, welche sich Herr Willgerodt zu Schulden kommen lässt, sachlich zu berichtigen; im Uebrigen glauben wir unseren Standpunkt hinreichend präcisirt zu haben, um eines nochmaligen Hervorhebens desselben überhoben zu sein.

I. Herr Willgerodt sagt zunächst S. 129[2]):

„Der vorletzte Schritt in diesem Sinne ist von mir dadurch gethan worden, dass ich gezeigt habe, dass das vermeintliche „Dinitrosonitrophenol“ einem demselben isomeren Hydroxylamin-Abkömmlinge, nämlich dem Dinitrophenylenhydroxylamin[3]) entspricht.“ Ein solcher Nachweis findet sich in der That am angegebenen Orte. Herr Willgerodt fährt aber fort[2]):

„Die nächste Schlussfolgerung war nun selbstverständlich die, dass es nicht nur möglich, sondern sogar sehr wahrschein-

---

[1]) Chem. Soc. 1891, 1, 714.
[2]) Dies. Journ. [2] 46, 128.
[3]) Das. [2] 45, 147.

lich ist, dass auch die Dinitrosoazokörper keine zwei Nitrosogruppen, sondern eine Nitrogruppe enthalten, und dass das zweite Stickstoffatom mit der Azo-Gruppe in Verbindung getreten ist."

Diese beiden Sätze, sowie überhaupt die ganze Darstellung auf S. 129 und 130 erwecken unbedingt den Eindruck, als ob Herr Willgerodt seine Schlussfolgerung bezüglich der Constitution der Dinitrosoazokörper damals wirklich bereits gezogen hätte, so dass wir bei Abfassung unserer Mittheiluug davon hätten Kenntniss haben können.

Allein in der von Herrn Willgerodt angezogenen Arbeit steht nicht nur hiervon kein Wort, sondern Willgerodt ist im Gegentheil damals, d. h. kurz vor Erscheinen unserer Veröffentlichung in den Berichten, vielleicht mehr als je der Ansicht, es bezüglich der Dinitrosoazokörper mit wahren aromatischen Nitrosokörpern zu thun zu haben, da er S. 152 sagt:[1])

„Meine Versuche ..... über die Reduktion wahrer aromatischer Nitroso-Verbindungen sind noch nicht vollendet" (das Wörtchen „vermeintlich" ist hier weggelassen).

Hierzu kommt noch, dass die citirte Abhandlung, auf die sich Herr Willgerodt, wie wir sehen, mit Unrecht bezieht, sich in dem Ende Februar erschienen Heft 3 dieses Journals befindet, dessen Inhalt uns, wie wir bereits betont haben[2]), bei der Anfangs März erfolgten Absendung unserer Arbeit an die „Berichte" noch unbekannt war. (Dieser Thatbestand erledigt auch die Behauptung Willgerodt's auf S. 139 Zeile 5 von unten, „ich hätte »Litteraturunkenntniss« zu meiner »Entschuldigung«" angeführt. F. K.)

Der wirkliche Sachverhalt lässt demnach die ganze auf S. 128 — 130 incl. befindliche Argumentation, sowie das „Wesentliche" des Anhangs als durchaus verfehlt erscheinen. Herr Willgerodt versucht es, uns wiederholt[3]) zu imputiren, dass wir der Ansicht Raum gegeben hätten, die Auffassung der Nitrosoazokörper als Azimido-Verbindungen rühre von uns her, trotzdem wir Herrn Willgerodt sein diesbezügliches Recht in unserer ersten Abhandlung ausdrücklich gewahrt haben.[4])

II. Herr Willgerodt spricht wiederholt von „Eingriffen" in sein Arbeitsgebiet; er könnte höchstens von einem Eingriff reden, ganz abgesehen davon, dass wir unsere sehr abweichende Meinung über diesen „Eingriff" bereits kundgegeben haben.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 45, 152. [2]) Das. [2] 46, 55.
[3]) Das. [2] 45, 355 oben.
[4]) Ber. 25, 899 Zeile 6 von oben.

III. Die von Willgerodt durchgeführte Vergleichung des Werthes der von uns und von ihm angewandten Darstellungsmethoden des Amidophenylphentriazols hat demselben Veranlassung zu einigen Ausstellungen an den von uns gemachten thatsächlichen Angaben gegeben, welche aber sämmtlich so verfehlt sind, dass wir auch hier einige Berichtigungen für unerlässlich halten.

Herr Willgerodt sagt S. 131: „Kehrmann's Angabe (sic), dass das Dinitrosoazobenzol bräunlich fluorescirende Nadeln bilde, ist unrichtig.“ Dies haben wir, nämlich Messinger und ich, aber gar nicht angegeben, sondern wir haben gesagt, „die erhaltenen bräunlich fluorescirenden, fast farblosen Nadeln sind das Dinitrosoazobenzol von Willgerodt.“ Ueber ein absolut reines Produkt, worauf sich Willgerodt's Angaben beziehen, haben wir überhaupt nichts ausgesagt und dieses auch unterlassen können, da es bereits durch Ihn selbst geschehen war. Das von uns erhaltene Präparat sah so aus, wie wir es beschrieben haben.

Das von Willgerodt bemerkte starke Stossen bei der Darstellung des Zinndoppelsalzes haben wir nicht beobachtet. Ob ein sich ausscheidender Niederschlag Veranlassung zum Stossen giebt oder nicht, hängt bekanntlich theilweise von Zufälligkeiten ab. Dasselbe hat uns infolge dessen auch nicht verhindert, eine Stunde lang zu kochen, um der vollständigen Reduction gewiss zu sein, da wir möglichst die theoretische Menge Zinnchlorür zur Reduction verwandten. Dass unsere Vorschrift, die alkoholische Lösung mit 10procent. Salzsäure zu versetzen, werthlos sei, hat Herr Willgerodt zwar behauptet, aber leider nicht bewiesen. Uns hat dieses Verfahren gute Dienste geleistet.

Wir haben unsere Base gar nicht, wie Herr Willgerodt, unter dem Mikroskop betrachtet, da dieselbe gross genug krystallisirt war, um die Form mit blossen Augen erkennen zu können. Wie er behaupten kann, unsere Angabe, die Base in Gestalt von Blättern erhalten zu haben, sei unrichtig, wirkt eigenthümlich, da bekanntlich ein und dieselbe Substanz sowohl ein blättriges, wie nadliges Aussehen haben kann, je nach den Bedingungen der Krystallbildung. Seine Behauptung ist übrigens noch dazu ungenau, denn wir sagen ausdrücklich S. 900 Zeile 11 von unten: „Aus heiss gesättigter alkoholischer Lösung krystallisirt die Base in glänzend gelben, concentrisch gruppirten Nadeln.

Dass Herr Messinger keinen Wasserstoff ermittelte, liegt an der Methode, welche bekanntlich nur den Kohlenstoff zu bestimmen gestattet. Dass seine Analysen zur Begründung unserer Auffassung vollkommen ausreichen, wird nicht bezweifelt werden können.

Zu S. 138 bemerken wir, dass Herr Willgerodt eine weitere Beschäftigung unsererseits mit den sogen. Nitrosokörpern vorläufig nicht zu fürchten hat, da wir unseren Zweck, die Sachlage klären zu helfen, wohl erreicht haben dürften. Wir dürfen uns der Hoffnung hingeben, dass es den Bemühungen Willgerodt's und seiner Schüler gelingen wird, alle bisher noch zweifelhaften Punkte aufzuklären. Wir halten es schliesslich für angebracht, besonders in Bezug auf den Inhalt des Anhanges, ein für allemal zu erklären, dass der Zweck unserer Untersuchung des Dinitrosoazobenzols kein anderer war und sein konnte, als zur beschleunigten Aufklärung einer schon etwas lange schwebenden rein wissenschaftlichen Frage, welche aus verschiedenen Gründen geboten war, das Unsrige beitragen zu können. Den sonstigen Inhalt des Anhanges stellen wir dem Urtheil der Fachgenossen anheim.

Aachen und Cassel, 21. October 1892.

Zur Abhandlung Rob. Henriques': „Ueber einige Derivate des p-Amidonaphtoläthers"[1]);

von

P. Heermann.

Es wird befremden, dass ich erst jetzt und an dieser Stelle folgende Zeilen zur Veröffentlichung bringe, wo doch eine möglichst beschleunigte Richtigstellung in den „Berichten" zu erwarten wäre, zumal da Rob. Henriques diese Zeitschrift wenig bekannt zu sein scheint, und diese Zeilen doch gerade für ihn in erster Linie bestimmt sind. Die Publications-Commission der „Berichte" zeigte sich jedoch durchaus abgeneigt, den Druck einer für Herrn Henriques unliebsamen sachlichen Notiz zu gestatten. So ist es denn gekommen, dass sich diese Notiz von den ersten Tagen des Novembers bis heute in den Händen genannter Commission befunden hat, ohne (trotz bewilligter Streichung) Aufnahme zu finden. Ich sehe mich also gezwungen, mich an eine andere Zeitschrift zu wenden. Dabei hege ich die gelinde Hoffnung, dass Henriques, auch wenn er diese Zeitschrift selbst durchzusehen nicht für nothwendig erachtet, dieses Mal doch von belesenen Collegen darauf aufmerksam gemacht wird. Ich meine jedoch, dass es — wenn man wissenschaftlich thätig ist — heute nicht mehr genügt, eine einzige Zeitschrift dürftig zu verfolgen. So ist es aber Henriques ergangen, der meine Abhandluug in diesem „Journal" (Bd. 45, S. 545) übersehen hat und nicht weniger das diesbezügliche Referat in den Berichten (Nr. 14 S. 668); —

[1]) Ber. 25, 3058.

und das ist um so bemerkenswerther 1. als Henriques meine erste Abhandlung[1]) kennt, 2. ich meine zweite Arbeit fast unter dem nämlichen Titel veröffentlicht habe, wie er, 3. Henriques ja — wie er angiebt — bereits seit drei Jahren jenem Thema nicht theilnahmlos gegenübersteht. — Das Betreten des Arbeitsgebietes — weit mehr noch die beabsichtigte „ungestörte Weiterarbeit" ist demnach dadurch, dass er meine erste Mittheilung kannte, eine Verletzung fremder Autorrechte und dadurch, dass er die Fortsetzung nicht kannte, zum Theil eine unnöthige Wiederholung meiner Angaben geworden.

Bei Gelegenheit dieser Richtigstellung will ich nicht versäumen, in kurzen Worten auf eine Abweichung Henriques' von mir einzugehen: Anders fasst dieser, anders fasse ich das Produkt der Einwirkung von Salpetersäure auf Naphtacetin auf. Während ich mich auf Grund meiner analytischen und chemischen Untersuchungen für berechtigt hielt und halte, das in Betracht kommende Produkt als eine Nitroverbindung nicht nur, sondern als ein ganz bestimmtes, genau beschriebenes nud definirtes Nitronaphtacetin anzusprechen, ist Henriques dieser Auffassung abhold und nimmt einen „complicirteren" Reactionsverlauf an. Ich will bemerken, dass mir Heuriques' Ausbeuten[2]) (30%—40%) aufgefallen sind, und dass von mir an reinem Nitronaphtacetin nie so viel erhalten worden ist, obwohl ich mehrere Hktgrm. verarbeitet habe, und es mir noch aus dem Grunde von Interesse war, bessere Ausbeuten zu erzielen, als ich das Reactionsproduct einer weiteren Untersuchung zu unterwerfen gedachte. Deshalb würde ich es nur ungern unterlassen die Vermuthung auszusprechen, Henriques habe eine nicht völlig reine Verbindung unter Händen gehabt, die durch den etwaigen Naphtochinongehalt den Stickstoffgehalt erniedrigt und den Kohlenstoffgehalt erhöht hätte, eine Vermuthung, die durch den niedrigeren Schmelzpunkt Henriques' nahe gelegt wird und noch dadurch berechtigt ist, dass nach meinen Beobachtungen thatsächlich eine Mischkrystallisation von Naphtochinon und Nitronaphtacetin von einheitlichem Schmelzpunkte (157°) und Eigenschaften entsteht, welche sich nur schwer vollkommen vermeiden lässt.

Ich brauche es wohl kaum noch zu betonen, dass ich meine Auffassung aufrecht halte, die ja noch durch die Reduktion bestätigt wird — und dass ich mir die „ungestörte Weiterarbeit gesichert" wissen möchte.

Crefeld, im November 1892.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **44**, 238.

[2]) Die im Henriques'schen Sinne abweichenden Einwirkungsbedingungen der Salpetersäure auf Naphtacetin könnten voraussichtlich nicht wesentlich bessere Ausbeuten mit sich bringen (was meinerseits allerdings noch zu prüfen übrig bleibt).

Ueber „Benzolazocyanessigäther;“

von

F. Krückeberg.[1])

(Vorläufige Mittheilung.)

Da die aus Diazobenzochlorid und gewissen Methylenverbindungen entstehenden Körper durch die neuesten Untersuchungen v. Pechmann's[2]) und Bamberger's[3]) an Interesse wesentlich gewonnen haben, sehe ich mich veranlasst, aus einer vor längerer Zeit begonnenen, jedoch noch nicht abgeschlossenen Arbeit Ergebnisse mitzutheilen, die in mancher Hinsicht unerwartet sind.

Durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf die alkoholische, mit Natriumacetat versetzte Lösung von Cyanessigester entsteht ein gelber Niederschlag, der aus Alkohol oder Benzol in seideglänzenden Nadeln von 106°—108° Schmelzp. krystallisirt und die erwartete Zusammensetzung:

$$C_{11}H_{11}N_3O_2 = C(N_2C_6H_5H)CN.COOC_2H_5$$

hat. — Mit 1 Mol. Kali in weingeistiger Lösung zusammengebracht, giebt diese Verbindung das Kaliumsalz:

$$C_{11}H_{10}KN_3O_2(+2H_2O),$$

welches selbst durch Kochen mit überschüssigem alkoholischem Kali keine Zersetzung erleidet. In wässriger Lösung giebt dasselbe mit Metallsalzen schwer lösliche, meist gefärbte Fällungen. — Während die Lösung durch Zusatz überschüssiger Essig- oder Salzsäure die ursprüngliche, gegen 108° schmelzende Verbindung liefert, erhält man durch Zufügen der berechneten Säuremenge einen isomeren, aus Alkohol oder Benzol in Rhomboëdern von 82° Schmelzp. krystallisirenden Körper.

Auf welche Ursache die Isomerie dieser beiden zurückzuführen ist, soll zunächst unerörtert bleiben. Dass sie isomer sind, ist sicher erwiesen. Ihre Löslichkeit in Benzol ist ausserordentlich verschieden; der hoch schmelzende Körper bedarf die 40fache, der niedrig schmelzende die 4fache Menge Benzol bei gewöhnlicher Temperatur.

---

[1]) Als ich die Ausführung der obigen Versuche anregte, war die kurze Mittheilung Haller's über Benzolazocyanessigäther (Compt. rend. 106, 1171) von mir übersehen; erst in neuester Zeit wurde ich darauf aufmerksam. Da nun Hr. Haller offenbar die von ihm beschriebene Verbindung, für die er einen ganz anderen Schmelzpunkt angiebt, seit 4 Jahreu nicht weiter untersucht hat, auch durch die Versuche des Hrn. Krückeberg ganz neue Gesichtspunkte gewonnen sind, so gebe ich mich der Hoffnung hin, dass derselbe seine Arbeit ungestört zu Ende führen kann.
E v. Meyer.

[2]) Ber. 25, 3175 ff. [3]) Das. S. 3201 ff.

Der estere geht auf verschiedene Weise ziemlich glatt in den letzteren über: einmal durch Erhitzen auf 130°, sodann durch Erwärmen desselben mit alkoholischer, auch mit wässriger Salzsäure. Die Entstehung der bei 82° schmelzenden Verbindung aus ihrem Kaliumsalz ist oben erwähnt; auch durch Einwirkung von Jodtinktur auf dessen wässrige Lösung bildet sich die niedriger schmelzende Verbindung. — Umgekehrt geht diese direct in die höher schmelzende durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid über, sodann durch Herstellung des Kaliumsalzes und Zerlegung dieses mit überschüssiger Säure.

Aus dem Kaliumsalz lassen sich durch Einwirkung von Aethylbromid, Benzoylchlorid, Brom unter Abscheidung von KBr, resp. KCl Verbindungen darstellen, deren nähere Untersuchung über ihre Constitution Aufschluss bringen wird. Das Aethylderivat: $C.N_2C_6H_5.C_2H_5.CN.COOC_2H_5$, bildet bei 72° schmelzende, schöne, rhombische Krystalle. Ein Versuch, das gleiche Produkt aus Aethylcyanessigester und Diazobenzolchlorid zu gewinnen, ist nicht geglückt. — Die in Nadeln krystallisirende Benzoylverbindung:

$$CN_2C_6H_5(COC_6H_5)CN.COOC_2H_5$$

hat den Schmelzp. 158°. — Brom erzeugt ein Dibromderivat: $C_{11}H_9Br_2N_3O_2$ (aus Alkohol glänzende Schuppen).

Aus beiden isomeren Verbindungen entsteht durch Erwärmen ihrer mit Ammoniakgas gesättigten alkoholischen Lösungen das gleiche Amid: $CN_2C_6H_5H.CN.CONH_2$: Nadeln von 245° Schmelzp.; es zeichnet sich durch auffallende Beständigkeit gegen Alkalien und Säuren aus.

Ausführlichen Bericht über obige und über andere Versuche, die zur Aufklärung der überraschenden Isomerie-Verhältnisse unternommen sind, hoffe ich in Kürze erstatten zu können.

Leipzig, 4. December 1892.

Ueber Azo- und Hydrazobenzylalkohole;

von

C. Neubert.

(Vorläufige Mittheilung.)

Die zahlreichen in letzter Zeit erschienenen Publicationen über o-Nitrobenzylalkohol veranlassen die folgenden Mittheilungen, um mir ein einmal betretenes Arbeitsgebiet zu sichern.

Gelegentlich der Darstellung von Derivaten der bereits von Griess u. Homolka beschriebenen, bei 205° schmelzenden o-Hydrazobenzoësäure wurde auch das Verhalten derselben zu Acetanhydrid untersucht. Werden gleiche Moleküle der beiden Substanzen erwärmt, so entsteht eine hellbraune Flüssigkeit, welche beim Erkalten erstarrt und sich nach dem Ab-

pressen und Lösen in heissem Alkohol in kleinen, braungelben Krystallen abscheidet. Durch Sublimation werden grünlichgelbe Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt bei 293° liegt. Nach der Analyse besitzt die Substanz die Formel $C_{14}H_8N_2O_2$, ist also unter Austritt von 2 Mol. Wasser aus Hydrazobenzoësäure, $C_{14}H_{10}NO_4$ entstanden. Die bis jetzt mit diesem Anhydrid angestellten Versuche haben nichts Sicheres über die Constitution ergeben. Es wurde daher die Bearbeitung von Hydrazoverbindungen in Angriff genommen, welche ebenfalls im Stande sind, 2 Mol. Wasser abzuspalten, und zunächst die bisher unbekannten Hydrazobenzylalkohole dargestellt. Die beiden Nitrobenzylalkohole werden durch Zinkstaub nur bis zu den Azoverbindungen, durch Natriumamalgam in alkoholischer Lösung zu Hydrazoverbindungen reducirt.

o-Azobenzylalkohol: $N_2(C_6H_4CH_2OH)_2$ bildet bei 165° schmelzende krebsrothe Blättchen.

o-Hydrazobenzylalkohol: $(NH)_2C_6H_4CH_2OH)_2$ krystallisirt aus Benzol in bei 123°—124° schmelzenden gelben Blättchen.

p-Hydrazobenzylalkohol: $(NH)_2(C_6H_4CH_2OH)_2$ krystallisirt aus wässrigem Alkohol in weissen bei 196° schmelzenden Flocken.

p-Azobenzylalkohol: $N_2(C_6H_4CH_2OH)_2$ bildet oberhalb 300° schmelzende dunkelrothe Nädelchen.

Ich hoffe, bald Weiteres über das Verhalten dieser Körper berichten zu können.

Leipzig, den 4. December 1892.

Zur Erinnerung an Carl Wilhelm Scheele.

Am 9. December d. J. sind 150 Jahre verflossen seit der Geburt Carl Wilhelm Scheele's, der die Chemie durch die Fülle seiner Beobachtungen und daraus entspringenden wichtigen Entdeckungen um ein gutes Stück in ihrer Entwicklung vorangebracht hat.

Schweden betrachtet den grossen Chemiker als Landeskind, da er zu Stralsund in dem damaligen Schwedisch-Pommern geboren war; es hat das Andenken Scheele's immer hoch gehalten und giebt jetzt seiner Verehrung durch Aufstellung eines Denkmals in Stockholm und eines zweiten in Köping sichtbaren Ausdruck.

Das schönste und sinnigste Denkmal aber, das für Scheele bei der 150. Wiederkehr seines Geburtstages errichtet wird, besteht in der Herausgabe seiner Briefe und Laboratoriumsaufzeichnungen: dieser Aufgabe hat sich mit liebevoller Hingebung und feinem Verständniss Ad. Er. von Nordenskiöld unterzogen. Der glückliche, thatkräftige Erforscher polarer Regionen hat hier ein ganz anderes Problem, dessen Lösung

ebenfalls Ausdauer und Liebe zur Sache erforderte, in Angriff genommen. Die Briefe Scheele's an Retzius, Gahn, Bergius, Bergman, Hjelm, sowie einige bisher nicht veröffentlichte kleine Abhandlungen, endlich eine Reihe von Laboratoriumsaufzeichnungen, deren Entzifferung und Deutung grosse Schwierigkeiten bereitet haben, sind von Hrn. v. Nordenskiöld mit speciellen Inhaltsangaben und meist mit erläuternden Zusätzen versehen worden. Zudem hat derselbe in höchst fesselnder Weise das Leben und Wirken Scheele's geschildert, wie es sich jetzt im Lichte aller über ihn vorhandenen Nachrichten darstellt. Endlich ist der Werth des ganzen Werkes[1]) durch ein vorzüglich eingerichtetes Register, sowie durch Anfügen eines kleinen Lexikons der von Scheele gebrauchten lateinischen Kunstausdrücke ganz erheblich gesteigert worden.

Die grosse historische Bedeutung des pietätvollen Werkes liegt darin, dass wir Scheele in seiner Arbeitsweise genauer, als dies aus seinen Abhandlungen möglich ist, kennen lernen, insbesondere darin, dass die Zeiten scharf bestimmt werden können, in denen er seine wichtigsten Entdeckungen gemacht hat, und dass wir erfahren, wie viele der letzteren längere Zeit oder bis jetzt unbekannt geblieben sind, weil er selbst oder Andere die betreffenden Beobachtungen nicht für wichtig oder reif genug zur Veröffentlichung erachteten.

Auch über sein Wesen erfahren wir Manches. Sein schlichter bescheidener Charakter, die Einfachheit der Denkweise, die hohe Auffassung seiner Wissenschaft und Anderes, was die Achtung vor Scheele auf's Höchste steigern muss, treten uns in anschaulicher, wohlthuender Weise entgegen.

Nur einige Andeutungen mögen hier folgen über bisher unbekannte Entdeckungen Scheele's, sowie über unvollkommen bekannte Thatsachen, die uns die Briefe und Aufzeichnungen enthüllen.

War auch Scheele als Förderer der analytischen Chemie hinreichend bekannt, so ahnte man doch nicht, dass er in scharfsinnigster Weise Beobachtungen zur Ausbildung quantitativer Methoden verwerthet hat. Wir erfahren nun, dass er zuerst die Trennung von Eisen und Mangan mittelst Essigsäure ausgeführt hat, dass er ferner zum Aufschliessen der Silicate sich der Alkalien bediente, den Unterschied zwischen löslicher und unlöslicher Kieselsäure feststellte und so, etwa i. J. 1772, den Weg bahnte, dessen Auffindung bisher Bergman mit Unrecht zugeschrieben wurde. — Mit den Reactionen der Magnesium-, Kupfer- und Quecksilbersalze zeigt

[1]) Die schwedische und die deutsche Ausgabe, beide gleich schön ausgestattet, werden am 9. December d. J. im Buchhandel erschienen sein.

Scheele sich, wie keiner seiner Zeitgenossen, vertraut. — Auf Schritt und Tritt stösst man auf wichtige Beobachtungen; so findet er, dass Chlorsilber in Salzsäure merklich, in Salpetersäure dagegen nicht löslich ist, oder benutzt die Flammenfärbungen zum Nachweis von Kalium-, resp. Natriumsalzen.

Scheele wurde bisher neben Priestley als Entdecker des Sauerstoffs anerkannt, wenn auch Letzterer die erste Beobachtung des Gases ein Jahr früher als Scheele gemacht haben sollte. Aus seinen Laboratoriumsnotizen und Briefen ergiebt sich nun mit völliger Sicherheit, dass Scheele schon i. J. 1771, resp. Anfang 1772 den Sauerstoff auf verschiedenste Weise dargestellt und genau charakterisirt hat; er nannte das Gas zuerst „*Vitriolluft*," später *Feuerluft*, „*aer purus*," „*aer vitalis*." Er bereitete dasselbe schon damals aus salpetersauren Salzen (Salpeter, Magnesiumnitrat), aus Braunstein und Arsensäure, resp. Schwefelsäure, aus Quecksilberoxyd, kohlensaurem Silberoxyd (neben Kohlensäure), auch aus Goldoxyd. — Diese für die Chemie grundlegende Entdeckung, von der ein neues Zeitalter in Wahrheit zu datiren ist, schlummerte mehrere Jahre lang und kam zuerst, in viel unvollständigerer Weise, durch Priestley (Herbst 1774) in die Oeffentlichkeit.

Aus dem neuen Werke lernen wir überhaupt Scheele schon in frühen Jahren als Meister im Behandeln von Gasen kennen: Staunend erfahren wir, dass er Gase, deren Entdeckung bislang Priestley u. A. zugeschrieben wird, wie Stickstoff, Schwefelwasserstoff, Chlorwasserstoff, Ammoniak, Stickoxyd, schon i. J. 1770 als verschiedenartige Gase erkannt und nach ihren Eigenschaften erforscht hat. Gelegentlich macht er dabei die erste Wahrnehmung des flüssigen Schwefelwasserstoffs, der Kammerkrystalle u. a. m. Kurz man kommt nicht aus dem Staunen über die durchdringende Kraft seiner Beobachtungsgabe heraus.

Aber auch für die allgemeine Chemie wirkt Scheele durch die Schärfe seiner Wahrnehmungen und der daraus gezogenen Schlüsse bahnbrechend: So begegnet man in seinen Briefen wiederholt überraschenden Mittheilungen über die verschiedenen Oxydationsstufen von Metallen, insbesondere Eisen, Kupfer, Quecksilber, oder nach seiner Auffassung über die Metallkalke, die sich von einander durch verschiedenen Gehalt an Phlogiston unterscheiden. Er zeigt, dass diese Kalke ganz verschiedene Salze liefern, vergleicht deren Reactionen und stellt manche scharfsinnige Prognosen: z. B. die Reducirbarkeit („Phlogistisirung") der Alkalien und Erden zu Metallen, die Oxydation („Dephlogistisirung") des Eisenoxyds zu Eisensäure. So schreibt er i. J. 1780 an Hjelm: „*Die Eisensäure aufzufinden ist sicherlich den Chemikern des nächsten*

Jahrhunderts vorbehalten, aber dann laboriren wir auf den elysäischen Feldern.“ Man erinnere sich hierbei, dass Lavoisier erst i. J. 1782 die zwei Oxyde des Eisens scharf unterschieden hat, und dass bezüglich der Oxydationsstufen des Kupfers zuerst gegen Ende des vorigen Jahrhunderts Klarheit gewonnen worden ist.

Auch die zahlreichen Beobachtungen Scheele's in der organischen Chemie, deren Gebiet er bahnbrechend erschloss, erhalten durch die Briefe manche willkommene und wichtige Ergänzung.

Die Thatsache steht fest: Scheele hat, obwohl er sich im Banne der Phlogistonlehre befand, wie kein Anderer in dem verflossenen Jahrhundert, die Chemie mit bedeutenden, fruchtbaren Beobachtungen überschüttet. Schon seine Zeitgenossen waren von dieser Empfindung beherrscht; nicht nur in Schweden, wo man sich, schon bei seinen Lebzeiten, gewöhnt hatte, ihn mit Linné gleichzustellen! In den „chemischen Annalen“, der damals einflussreichsten deutschen Zeitschrift, schrieb im Jahre 1786 deren Herausgeber Crell:

> *„Carl Wilhelm Scheele ist todt!! Dies sagt jedem kundigen Chemiker Alles! Wo ist, wo war der Mann, der mehrere — der je nur so viele — wichtige Entdeckungen machte?“*

Das von Nordenskiöld herausgegebene Werk verdient die Aufmerksamkeit der Chemiker in höchstem Maasse; denn es bereichert in ungewohnter Weise unsere Kenntnisse von der Entwicklung der Chemie in der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts. Aus diesem Grunde werden nicht nur die Chemiker, sondern auch Alle, denen die Geschichte der Naturwissenschaften am Herzen liegt, für die Herausgabe der Briefe und Aufzeichnungen Scheele's aufrichtigst dankbar sein.

E. von Meyer.

Leipzig, 1. December 1892.

Berichtigungen.

Bd. **45**, S. 565 Z. 17 von oben ist statt C_9H_{16} zu lesen: C_8H_{16}.
„ **45**, „ 566 „ 9 „ unten „ „ Erhitzen zu lesen: Entziehen.
„ **45**, „ 566 „ 8 „ „ „ „ gesättigten zu les.: ungesättigten.
„ **45**, „ 567 „ 3 „ „ „ „ Paraffine zu lesen: Olefine.
„ **45**, „ 576 „ 10 „ „ „ vor „wie“ zu setzen „Einige von ihnen“.
„ **46**, „ 92 „ 7 „ „ „ statt Tetramethylennaphten zu lesen: Tetramethylnaphten.
„ **46**, „ 98 „ 2 „ „ „ „ z. B. zu lesen: ähnlich dem.
„ **46**, „ 104 ist nicht der Körper $C_5H_8\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}$ sondern $C_7H_{12}\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$ mit × zu bezeichnen.

Register

für die zwei Bände des Jahrgangs

1892.

Journal für praktische Chemie

Neue Folge.

Band **45** und **46.**

Sachregister.

Acetessigester, zur Kenntniss des A.s (P. C. Freer) **45**, 414.

Acetonitril, Beiträge zur Darstellung u. Kenntniss des polymeren Di- u. Trichlora.s (Tscherven-Iwanoff) **46**, 142.

Acetylendicarbonsäure, über die Addition von Brom zu A. u. deren Aethyläther (A. Michael) **46**, 210.

Aconitin, zur Kenntniss des A.s (Ehrenberg u. Purfürst) **45**, 604.

Acridinreihe, über die Einwirkung von Alkalien auf Jodalkylate der A. (Decker) **45**, 161.

Acridone, s. Acridinreihe.

Aepfelsäure, Beiträge zur Kenntniss einiger Homologen der Ae. (A Michael u. G. Tissot) **46**, 285.

Aether, über die Addition von Natriumacetessig- u. Natriummalonsäureäthern zu den Ae.n ungesättigter Säuren (Michael und Schulthess) 3. Mitth. **45**, 55.

Aliphatische Reihe, Untersuchungen über Substitution in der aliphat. Reihe (V. Meyer u. F. Müller) **46**, 161.

Alloisomerie, Untersuchungen über A. (A. Michael) II. **46**, 29. — 1. Ueber die Addition von Brom zu Acetylendicarbonsäure u. deren Aethyläther (Michael) das. S. 210. — 2. Ueber die Einwirkung von Natriumäthylat auf Dibrombernsteinsäureäther (Michael u. Maisch) das. S. 233. — 3. Ueber die Crotonsäuren u. Derivate derselben (Michael u. Schulthess) das. S. 236. — 4. Ueber die Bildung von fester Crotonsäure bei der Reduction von allo-α-Brom- u. -Chlorcrotonsäure (Michael) das. S. 266. — 5. Zur Kenntniss der Addition von Brom u. Chlor zu fester Crotonsäure (H. A. Michael) das. S. 273. — 6. Beiträge zur Kenntniss einiger Homologen der Aepfelsäure (A. Michael u. E. Tissot) das. S. 285. — 7. Ueber die Addition von Chlor zu mehrbasischen ungesättigten Fettsäuren (Michael u. Tissot) das. S. 381. — 8. Vergleich der Versuchsergebnisse mit den theoretischen Folgerungen aus den Hypothesen von Le Bel-van't Hoff u. Wislicenus, das. S. 400.

— 9. Die van't Hoff'sche Hypothese in ihrer Anwendung auf die gegenseitigen Beziehungen gesättigter u. ungesättigter Fettsäuren, das. S. 424.
α_1-α_2-Amidonaphtoläthyläther, über den α_1-α_2-A. u. einige Derivate desselben (Heermann) **45**, 545.
p-Amidonaphtoläther, zur Abhandlung R. Henriques': Ueber einige Derivate des p-A.s (P. Heermann) **46**, 577.
Amine, über einige Molekularverbindungen der A. (Rudnew) **46**, 305.
Ammoniumalkoholate (Decker) **45**, 183.
Ammoniumbasen, über die quaternären A. der Chinolinreihe (A. Claus) **46**, 106.
Analgen (Vis) **45**, 530.
Antwort, Herrn C. Willgerodt zur A. (F. Kehrmann) **46**, 53.
Auripigment, Analyse von A. (Jannasch u. Wasowicz) **45**, 94, 99.
Azo- u. Hydrazobeuzylalkohole, über A. (C. Neubert) **46**, 580.

Benzaldehyd, über ein Condensationsprodukt von B. u. Cyanessigäther: α-Cyanzimmtsäureäther (Carrick) **45**, 500.
Benzofurfuran-Derivate, Synthese von B.n (M. Ikuta) **45**, 65.
Benzolazocyanessigäther, über B. (F. Krückeberg) **46**, 579.
Bergamottöl, über B. (Bertram u. Walbaum) **45**, 590.
Berichtigung (F. Kehrmann) **45**, 303; redactionelle B. (E. von Meyer) das. S. 304; B. zur Abhandlung „Ueber Nitro-β-naphtole" (F. Gaess) **46**, 160; Druckfehlerberichtigungen **45**, 160, 304, 560.
Bleiglanz, über die Bestimmung des Schwefels in B. und in bleihaltigen Mineralien (Jannasch u. Aschoff) **45**, 103; einfache Methode zur quantitativen Analyse des Bl.s I. Analyse des Bl.s auf nassem Wege unter Zuhilfenahme von Brom (Dieselben) das. S. 110; II. Analyse des Bl.s auf nassem Wege unter Ausfällung des Bleis durch Wasserstoffsuperoxyd in ammoniakalischer Lösung (Jannasch u. Bickes) das. S. 111; III. Analyse des Bl.s auf trocknem Wege durch Erhitzen desselben in einem mit Brom beladenen Luftstrome (Dieselben) das. S. 113.
Brenner, ein neuer Laboratoriums-B. (N. Teclu) **45**, 281.
γ-Bromchinolin, zur Kenntniss des sogenannten γ-Br.s (H. Decker) **45**, 47; zur Kenntniss des γ Br.s (A. Claus) **45**, 222.
Brunnen, Analyse des Julianenbr.s u. des Georgenbr.s im fürstlichen Bade Eilsen (R. Fresenius) **45**, 287.

Calorimetrische Untersuchungen (Stohmann). 26. Abhandlung: Ueber den Wärmewerth von Kohlehydraten, mehrsäurigen Alkoholen und Phenolen (Stohmann und Langbein) **45**, 305; 27. Abhandlung: Hydrirung geschlossener Ringe (3. Mitth.) u. die Constitution der Camphorsäure vom thermochemischen Standpunkte (Stohmann u. Kleber) das. S. 475; 23. Abhandlung: Isomere Alkyl- und Propenylverbindungen (Stohmann u. Langbein) **46**, 528.
Chinaalkaloïde, über die Alkylderivate der Ch. (A. Claus) **45**, 398; zur Kenntniss der Ch., speciell des Chinins (Derselbe) **46**, 336.
Chinolin, zur Kenntniss des sogenannten γ-Bromch.s (H. Decker) **45**, 47; zur Kenntniss des γ-Bromch.s (A. Claus) **45**, 222; über die Halogenalkylate der Oxych.e u. über Zersetzung derselben durch Silberoxyd (A. Claus u. Howitz) das. S. 237; Oxyisoch. (A. Claus u. G. Raps) das. S. 241; ana-Oxy-p-Chlorch. (A. Claus u. Howitz) das. S. 248; o-Oxy-Ch. das. S. 255; über das o-Oxäthyl-ana-Acetylamidoch. (Analgen) (G. M. Vis) **45**, 530; über die quaternären Ammoniumbasen der Ch.-reihe (A. Claus) **46**, 106; über die Einwirkung von Alkalien auf Jodalkylate der Ch.-reihe (Decker) **45**, 161.
Chinolone s. Chinolinreihe.
Chinone, über die Einwirkung von Acetessigäther auf Ch.; Synthese von Benzofurfuran-Derivaten (M. Ikuta) **45**, 65.
Chlor-α-Dibromhydrin, über die Ein-

wirkung von Zinkstaub u. Alkohol auf Ch. (G. Gustavson) **46**, 157.
Chromammoniakverbindungen, Beiträge zur Chemie der Chr. (O. Christensen) IV. Rhodanchr. **45**, 213, 356; Beiträge zur Chemie der Ch. (Jörgensen) X. über die Rhodosochromsalze **45**, 260; zur Constitution der Chr. (Derselbe) das. S. 274.
Crotonsäure, über die C.n u. Derivate derselb. (Michael u. Schulthess) **46**, 236; über die Bildung von fester C. bei der Reduction von allo-α-Brom- und -Chlorc. (Michael) das. S. 266; zur Kenntniss der Addition von Brom u. Chlor zu fester C. (H. A. Michael) das. S. 273.
Crotonylanilid, über Amido- u. Methylamidoc. (Lederer) **45**, 412.
Cyanessigsäureäther, über ein Condensationsprodukt von Benzaldehyd u. C: α-Cyanzimmtsäureäther (Carrick) **45**, 500.
Cyanzimmtsäureäther (Carrick) **45**, 500.

Dampfdichtebestimmungsmethode, Anleitung zu einer genauen u. bequemen D., auch unter stark vermindertem Druck (C. Schall) **45**, 134.
o-Diamine, Darstellung u. Eigenschaften einiger alkylirter o-D. (F. Kehrmann u. J. Messinger) **46**, 565.
Dibrombernsteinsäureäther, über die Einwirkung von Natriumäthylat auf D. (Michael u. Maisch) **46**, 233.
Dichloracetonitril, Beiträge zur Darstellung u. Kenntniss des polymeren D.s (Tscherven-Iwanoff) **46**, 142.
α-Dichlorcyanäthyl, Einwirkung von Salzsäure-, sowie Bromwasserstoffgas auf flüssiges α-D. (J. Tröger) **46**, 353.
β-Diketone, Condensation von β-D.n mit Harnstoff u. Thi arnstoff (P. Evans). Vorläufige Mitth. **46**, 352.
Dinitrosoazobenzol, zur Beurtheilung der Bearbeitung des D.s von F. Kehrmann u. J. Messinger (C. Willgerodt) **45**, 554.

Eisenoxyd, über das amorphe, wasserhaltige E., das krystallinische Eisenoxydhydrat, das Kaliumferrit u. das Natriumferrit (van Bemmelen u. Klobbie) **46**, 497.
Elaïdinsäure, zur Frage der Stereoisomerie der E. (A. Saytzeff) **45**, 300.
Elemente, über den Zusammenhang zwischen den Formen der Sauerstoff- und Wasserstoffverbindungen der E. (Flawitzky) **46**, 57.

Fettsäuren, über die Addition von Chlor zu mehrbasischen ungesättigten F. (Michael u. Tissot) **46**, 381.
Furfuran, Synthese von F.-Derivaten (M. Ikuta) **45**, 65.

Gold, über Doppelhalogenverbindungen des G.s (E. Petersen) **46**, 328.

Harnstoff, Notiz über Abkömmlinge des Schwefelh.s u. H.s (O. Probst) **45**, 416; Condensation von β-Diketonen mit H. u. Thioharnstoff (F. Evans). Vorläufige Mitth. **46**, 352.
Hexamethylenamin, zur Kenntniss des H.s (L. Hartung) **46**, 1.
Homoterephtalsäure, Derivate der H. (M. Fileti u. E. Cairola) **46**, 563.
Hydrazobenzylalkohole, über H. (Neubert) **46**, 580.

Isopropylphenylglycolsäuren, über stereoisomeren I. (Fileti) **46**, 558.

Kaliumferrit, über K. (van Bemmelen u. Klobbie) **46**, 497.
Kaliumplatin-Sulfostannat, über die Reduction des K.s u. über ein neues Sulfosalz des Einfach-Schwefelplatins, das Kaliumplatosat (R. Schneider) **45**, 401.
Ketone, zur Kenntniss der gemischten fettaromatischen K. u. ihrer Oxime (A. Claus) 7. Forts. **45**, 377; 8. Forts. **46**, 474; über Oxime fettaromatischer K., welche im aromatischen Rest orthoständig zur Ketonbindung Halogen enthalten (A. Claus) **46**, 20.

Kobaltbasen, zur Constitution der K. (Jörgensen) **45**, 274.

Lavendelöl, über L. (Bertram u. Walbaum) 45, 590.

Mangan, Beiträge zur Chemie des M.s (Schjerning) **45**, 515.
Metaphosphate, Beiträge zur Kenntniss der M. (G. Taumann) **45**, 417.
Methylnaphtaline, über die M. (G. Wendt) **46**, 317.
Molybdänglanz, Analyse von M. (Jannasch u. Wasowicz) **45**, 94, 95.

Naphtene, die N. u. deren Derivate in dem allgemeinen System der organischen Verbindungen (W. Markonikoff) 1. Theil **45**, 561; 2. Theil **46**, 86.
Naphtole, über Nitro-β-N. (F. Gaess) **45**, 614; Berichtigung **46**, 160.
Natriumacetessigsäureäther, über die Addition von N.n zu den Aethern ungesättigter Säuren (Michael u. Schulthess) 3. Mitth. **45**, 55; zur Constitution des N.s (A. Michael) **45**, 580; **46**, 189.
Natriumferrit, über N. (van Bemmelen u. Klobbie) **46**, 497.
Natriummalonsäureäther, über die Addition von N.n zu den Aethern ungesättigter Säuren (Michael u. Schulthess) 3. Mitth. **45**, 55.
Nitrile, zur Polymerisation der N. (E. von Meyer) **45**, 63.
Nitrogruppe, die ersten Reductionsstufen der N. (Willgerodt) **45**, 145.
Nitrosoazokörper, über die Constitution der N. (C. Willgerodt) **46**, 128. (Kehrmann u. Messinger) **46**, 574.
Nomenclatur, zur N. stickstoffhaltiger Kerne (O. Widman) **45**, 200; zur N. der Pyrazolone (Lederer) **45**, 413.

Oelsäure, zur Frage über die Stereoisomerie der Oe. (A. Saytzeff) **45**, 300.
Orthodiamine, über einige alkylirte O. (Kehrmann u. Messinger) **46**, 565.
Oxime, zur Kenntniss der O. u. der sogen. Stereochemie (A. Claus) **45**, 1; zur Kenntniss der gemischten fettaromatischen Ketone u. ihrer O. (Derselbe) 7. Forts. **45**, 377; Victor Meyer u. die O. (Derselbe) **45**, 556; über O. fettaromatischer Ketone, welche im aromatischen Rest orthoständig zur Ketonbindung Halogen enthalten (Derselbe) **46**, 20.
Oxychinoline, über die Halogenalkylate der O. u. über Zersetzung derselben durch Alkali u. durch Silberoxyd (Claus u. Howitz) **45**, 237; o-Oxych. das. S. 255.
ana-Oxy-p-Chlorchinolin (A. Claus u. H. Howitz) **45**, 248.
Oxyisochinoline (A. Claus u. G. Raps) **45**, 241.

Phenylenoxyd, zur Frage nach der Entstehung des Ph.s (W. Vaubel) **46**, 51.
m-Phosphate, Beiträge zur Kenntniss der m-Ph. (G. Tammann) **45**, 417.
Phosphorverbindungen, Versuche zur Darstellung neuer organischer Ph. (Heermann) **45**, 296.
β-Picolin (Stoehr) **45**, 24.
Piperidinbasen, über P. der β-Reihe (Stoehr) **45**, 20; β-Methylpiperidin das. S. 33; β-Aethylpiperidin das. S. 43.
Platinsalz, s. Kaliumplatin-Sulfostannat.
Pyrazolderivate, Synthese sauerstoffhaltiger P. L. Lederer) 1. Mitth. **45**, 83.
Pyrazolone, zur Nomenclatur der P. (Lederer) **45**, 413.
Pyridinbasen, über P. der β-Reihe (Stoehr) **45**, 20; β-Methylpyridin (β-Picolin) das. S. 24; β-Aethylpyridin das. S. 34; synthetisches β-Aethylpyridin das. S. 39.

Realgar, Analyse von R. (Jannasch u. Wasowiscz) **45**, 94, 99.
Rhodiumbasen, zur Constitution der Rh. (Jörgensen) **45**, 274.

Sauerstoffverbindungen s. Verbindungsformen.
Scheele, zur Erinnerung an C. W. Sch. (E. von Meyer) **46**, 581.
Schwefel, über die Bestimmung des Schw.s in unorganischen Sulfiden durch Zersetzung derselben in

einem Sauerstoffstrome bei Glühtemperatur u. Auffangen der gebildeten Oxydationsprodukte in einer Lösung von Wasserstoffsuperoxyd. Analyse von Molybdänglanz, Realgar u. Auripigment (P. Jannasch u. Wasowicz) **45**, 94; nachträgliche Bemerkung zu der vorstehenden Abhandlung (Jannasch) das. S. 101; über die Bestimmung des Schw.s in Bleiglanz u. in bleihaltigen Mineralien (Jannasch u. Aschoff) das. S. 103.

Schweflige Säure im Weine u. deren Bestimmung (M. Ripper) **46**, 428.

Stereochemie, zur Kenntniss der Oxime u. der sogenannten St. (A. Claus) **45**, 1; zur Charakteristik der sogenannten St. des Stickstoffs (Derselbe) **46**, 544.

Stereoisomerie, zur Frage über die St. der Oel- u. Elaïdinsäure (A. Saytzeff) **45**, 300.

Sulfosalze s. Kaliumplatin-Sulfostannat.

Terpen, über das rechtsdrehende T. aus den Nadeln der sibirischen Ceder (Flawitzky) **45**, 115; Untersuchung der T.e des Oeles aus dem Tannenharze (Kuriloff) das. S. 123.

Trichloracetonitril, Beiträge zur Darstellung u. Kenntniss des polymeren T.s (Tscherven-Iwanoff) **46**, 142.

Unterphosphorsäure, über einige Salze der U. (C. Rammelsberg) **45**, 153.

Verbindungsformen: Ueber den Zusammenhang zwischen den Formen der Sauerstoff- und Wasserstoffverbindungen der Elemente (F. Flawitzky) **46**, 57.

Wasserstoffverbindungen s. Verbindungsformen.

Wein, die schweflige Säure im W. u. deren Bestimmung (M. Ripper) **46**, 428.

Xyloldisulfonsäuren, über einige X. (E. Pfannenstill) **46**, 152.

Autorenregister.

Aschoff, K., s. P. Jannasch u. K. Aschoff.

Bemmelen, J. M. van, u. E. A. Klobbie, über das amorphe, wasserhaltige Eisenoxyd, das krystallinische Eisenoxydhydrat, das Kaliumferrit u. das Natriumferrit **46**, 497.

Bertram, J., u. H. Walbaum, über Lavendelöl u. Bergamottöl **45**, 590.

Bickes, Th., s. P. Jannasch u. Th. Bickes.

Cairola, E., s. M. Fileti u. E. Cairola.

Carrick, J. T., über ein Condensationsprodukt von Benzaldehyd u. Cyanessigsäureäther: α-Cyanzimmtsäureäther **45**, 500.

Christensen, O. T., Beiträge zur Chemie der Chromammoniakverbindungen IV. Ueber Rhodanchromammoniakverbindungen **45**, 213, 356.

Claus, A., Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B. **45**, 1, 145, 222, 237, 241, 248, 255, 377, 398, 530, 546, 556; **46**, 20, 106, 128, 336, 474, 544.

Claus, A., Zur Kenntniss der Oxime u. der sogenannten Stereochemie **45**, 1; zur Kenntniss der γ-Bromchinolins, das. 222; zur Kenntniss der gemischten fettaromatischen Ketone u. ihrer Oxime (7. Forts.) das. S. 377; über die Alkylderivate der Chinaalkaloide das. S. 398; Victor Meyer u. die Oxime das. S. 556; über Oxime fettaromatischer Ketone, welche im aromatischen Rest orthoständig zur Ketonbindung Halogen enthalten **46**, 20; über die quaternären Ammoniumbasen der Chinolinreihe das. S. 106; zur Kenntniss der Chinaalkaloïde, speciell des

Chinins das. S. 336; zur Kenntniss der gemischten fettaromatischen Ketone (8. Forts.) das. S. 474; zur Charakteristik der sogenannten Stereochemie des Stickstoffs das. S. 544.

Claus, A., u. H. Howitz, über die Halogenalkylate der Oxychinoline u. über Zersetzung derselben durch Alkali u. durch Silberoxyd **45**, 237; über ana-Oxy-p-Chlorchinolin **45**, 248; über o-Oxy-Chinolin das. S. 255.

Claus, A., u. G. Raps, über Oxiisochinoline **45**, 241.

Decker, H., zur Kenntniss des sogenannten γ-Bromchinolins **45**, 47; über die Einwirkung von Alkalien auf Jodalkylate der Chinolin- u. Acridinreihe **45**, 161.

Ehrenberg, A., u. C. Purfürst, zur Kenntniss des Aconitins **45**, 604.

Evans, P., Condensation von β-Diketonen mit Harnstoff u. Thioharnstoff **46**, 352.

Fileti, M., über die stereisomeren Isopropylphenylglycolsäuren **46**, 558.

Fileti, M., u. E. Cairola, Derivate der Homoterephtalsäure das. S. 563.

Flawitzky, F., Untersuchungen aus dem Laboratorium von Prof. F. Flawitzky zu Kasan **45**, 115, 123; **46**, 57.

Flawitzky, F., über das rechtsdrehende Terpen aus den Nadeln der sibirischen Ceder (Pinus cembra L.) **45**, 115; über den Zusammenhang zwischen den Formen der Sauerstoff- u. Wasserstoffverbindungen der Elemente **46**, 57.

Freer, P. C., zur Kenntniss des Acetessigesters **45**, 414.

Fresenius, R., Analyse des Julianenbrunnens u. des Georgenbrunnens im fürstlichen Bad Eilsen **45**, 287.

Gaess, F., über Nitro-β-Naphtole **45**, 614; Berichtigung hierzu **46**, 160.

Gastavson, G., über die Einwirkung von Zinkstaub u. Alkohol auf Chlor-α-Dibromhydrin, $CH_2Br.CHCl.CH_2Br$ **46**, 157.

Hartung, L., zur Kenntniss des Hexamethylenamins **46**, 1.

Heermann, P., Versuche zur Darstellung neuer organischer Phosphorverbindungen **45**, 296; über den α_1-α_2-Amidonaphtoläthyläther u. einige Derivate desselb. **45**, 545; zur Abhandl. Rob. Henriques'; „Ueber einige Derivate des p-Amidonaphtoläthers" **46**, 577.

Howitz, H., s. A. Claus u. H. Howitz.

Ikutá, Massuo, über die Einwirkung von Acetessigäther auf Chinone: Synthese von Benzofurfuran-Derivaten **45**, 65.

Janasch, P., u. K. Aschoff, über die Bestimmung des Schwefels im Bleiglanz u. in bleihaltigen Mineralien **45**, 103; Analyse des Bleiglanzes auf nassem Wege unter Zuhilfenahme von Brom das. S. 110.

Jannasch P., u. Th. Bickes, Analyse des Bleiglanzes auf nassem Wege unter Ausfällung des Bleis durch Wasserstoffsuperoxyd in ammoniakalischer Lösung **45**, 111; Analyse des Bleiglanzes auf trocknem Wege durch Erhitzen desselben in einem mit Brom beladenen Luftstrome das. S. 113.

Jannasch, P., u. V. Wasowicz, über die Bestimmung des Schwefels in unorganischen Sulfiden durch Zersetzung derselben in einem Sauerstoffstrome bei Glühtemperatur u. Auffangen der gebildeten Oxydationsprodukte in einer Lösung von Wasserstoffsuperoxyd. Analyse von Molybdänglanz, Realgar u. Auripigment **45**, 94.

Jörgensen, S. M., Beiträge zur Chemie der Chromammoniakverbindungen. X. Ueber die Rhodosochromsalze **45**, 260; zur Constitution der Kobalt-, Chrom- u. Rhodiumbasen. III. das. S. 274.

Kehrmann, F., Berichtigung **45**, 303; Herrn C. Willgerodt zur Antwort **46**, 53.
Kehrmann, F., u. J. Messinger, Darstellung u. Eigenschaft. einiger alkylirter o-Diamine **46**, 565; zur Beurtheilung der Abhandlung von Herrn C. Willgerodt „Ueber die Constitution der Nitrosoazokörper" das. S. 574.
Kleber, Cl., s. Stohmann u. Cl. Kleber.
Klobbie, E. A., s. van Bemmelen u. E. A. Klobbie.
Krückeberg, F., über Benzolazocyanessigäther **46**, 579.
Kuriloff, B., Untersuchung der Terpene des Oeles aus dem Tannenharze (Pinus Abies) **45**, 123.

Langbein, H., s. F. Stohmann u. H. Langbein.
Lederer, L., Synthese sauerstoffhaltiger Pyrazolderivate. 1. Mitth. **45**, 83; über Amido- u. Methylamidocrotonylanilid **45**, 412; zur Nomenclatur der Pyrazolone; Hrn. L. Knorr zur Antwort, das. S. 413.

Maisch, C. C., s. Michael u. C. C. Maisch.
Markownikoff, W., die Naphtene u. deren Derivate in dem allgemeinen System der organischen Verbindungen **45**, 561; **46**, 86.
Messinger, J., s. F. Kehrmann u. J. Messinger.
Meyer, E. von, Mittheilungen aus dem Laboratorium von E. von Meyer, **45**, 416, 500; **46**, 1, 352, 579.
Meyer, E. von, zur Polymerisation der Nitrile **45**, 63; redactionelle Berichtigung das. S. 304; zur Erinnerung an C. W. Scheele **46**, 581.
Meyer, Victor, u. Fr. Müller, Untersuchungen über Substitution in der aliphatischen Reihe **46**, 161.
Michael, A., Untersuchungen über Alloisomerie. II. **46**, 209, 210, 233, 236, 266, 273, 285, 336, 381, 400, 424.
Michael, A., zur Constitution des Natriumacetessigäthers **45**, 580; **46**, 189; über die Addition von Brom zu Acetylendicarbonsäure u. deren Aethyläther **46**, 210; über die Bildung von fester Crotonsäure bei der Reduction von allo-α-Brom- u. -Chlorcrotonsäure das. S. 266; Vergleich der Versuchsergebnisse mit den theoretischen Folgerungen aus den Hypothesen von Le Bel-van't Hoff u. Wislicenus das. S. 400; die van't Hoff'sche Hypothese in ihrer Anwendung auf die gegenseitigen Beziehungen gesättigter u. ungesättigter Fettsäuren das. S. 424.
Michael, A., u. C. C. Maisch, über die Einwirkung von Natriumäthylat auf Dibrombernsteinsäureäther **46**, 233.
Michael, A., u. O. Schulthess, über die Addition von Natriumacetessig- u. Natriummalonsäureäthern zu den Aethern ungesättigter Säuren. 3. Mitth, **45**, 55; über die Crotonsäure u. Derivate derselben **46**, 236.
Michael, A., u. G. Tissot, Beiträge zur Kenntniss einiger Homologen der Aepfelsäure **46**, 285; über die Addition von Chlor zu mehrbasischen ungesättigten Fettsäuren **46**, 381.
Michael, Helen Abbot, zur Kenntniss der Addition von Brom u. Chlor zu fester Crotonsäure **46**, 273.
Müller, Fr., s. Victor Meyer u. Fr. Müller.

Neubert, C., über Azo- u. Hydrazobenzylalkohole **46**, 580.

Petersen, E., über Doppelhalogenverbindungen des Goldes **46**, 328.
Pfannenstill, E., über einige Xylodisulfonsäuren **46**, 152.
Probst, O., Notiz über Abkömmlinge des Schwefelharnstoffs u. Harnstoffs **45**, 416.
Purfürst, C., s. A. Ehrenberg u. G. Purfürst.

Rammelsberg, C., über einige Salze der Unterphosphorsäure **45**, 153.
Raps, F., s. A. Claus u. G. Raps.
Ripper, M., die schweflige Säure im Weine u. deren Bestimmung **46**, 428.

Rudnew, W., über einige Molekularverbindungen der Amine **46**, 305.

Saytzeff, A., zur Frage über die Stereoisomerie der Oel- u. Elaïdinsäure. (Vorläufige Mitth.) **45**, 300.
Schall, C., Anleitung zu einer genauen u. bequemen Dampfdichtebestimmungsmethode, auch unter stark vermindertem Druck **45**, 134.
Schjerning, H., Beiträge z. Chemie des Mangans **45**, 515.
Schneider, R., über die Reduction des Kaliumplatin-Sulfostannats u. über ein neues Sulfosalz des Einfach-Schwefelplatins, das Kaliumsulfoplatosat **45**, 401.
Schulthess, O., s. A. Michael u. O. Schulthess.
Stoehr, C., über Pyridin- u. Piperidinbasen der β-Reihe **45**, 20.
Stohmann, F., calorimetrische Untersuchungen. 26. Abhandlung (Stohmann u. H. Langbein) Ueber den Wärmewerth von Kohlehydraten, mehrsäurigen Alkoholen u. Phenolen **45**, 305; 27. Abhandlung (Stohmann u. Cl. Kleber) Hydrirung geschlossener Ringe (3. Mitth.), und die Constitution der Camphersäure vom thermochemischen Standpunkte das. S. 475; 28. Abhandlung (Stohmann u. Langbein) Isomere Allyl- u. Propenylverbindungen **46**, 528.

Tammann, G., Beiträge zur Kenntniss der Metaphosphate **45**, 417.
Teclu, N., ein neuer Laboratoriums-Brenner **45**, 281.
Tissot, G., s. A. Michael u. G. Tissot.
Tröger, J., Einwirkung von Salzsäure- sowie Bromwasserstoffgas auf flüssiges Dichlorcyanäthyl **46**, 353.
Tscherven-Iwanoff, N., Beiträge zur Darstellung und Kenntniss des polymeren Di- u. Trichloracetonitrils **46**, 142.

Vaubel, W., zur Frage nach der Entstehung des Phenylenoxyds **46**, 51.
Vis, G. N., über das Ortho-Oxäthylsna-Acetylamidochinolin (Analgen) **45**, 530.

Walbaum, H., s. J. Bertram u. H. Walbaum.
Wasowicz, V., s. P. Jannasch u. Wasowicz.
Weddige, A., Untersuchungen aus dem Laboratorium von A. W. VI. **46**, 142.
Wendt, G., über die Methylnaphtaline **46**, 317.
Widman, O., zur Nomenclatur stickstoffhaltiger Kerne **45**, 200.
Willgerodt, C., die ersten Reductionsstufen der Nitrogruppe **45**, 145; zur Beurtheilung der Bearbeitung des Dinitrosoazobenzols von F. Kehrmann u. J. Messinger **45**, 554; über die Constitution der Nitrosoazokörper **46**, 128.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

NEUE FOLGE, BAND 45.

[illegible]